

NMR-spektroskopische Untersuchungen
an Co(II)-Kronenether Komplexen
-Mobilität und Fluktuation der Liganden
[12]Krone-4, [15]Krone-5 und [18]Krone-6

von
Walter Gumbrecht
aus
Erlangen

Diss. Erlangen
1983

1984 # 9



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546202_0032

NMR-spektroskopische Untersuchungen
an Co(II)-Kronenether Komplexen
-Mobilität und Fluktuation der Liganden
[12]Krone-4, [15]Krone-5 und [18]Krone-6

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Walter Gumbrecht

aus

Erlangen

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung:

10.11.1983

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. K. Jacobs

Erstberichterstatter:

Prof. Dr. F. Dickert

Zweitberichterstatter:

Prof. Dr. W. Jaenicke

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom September 1981 bis September 1983 im Institut für Physikalische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg unter Leitung von Herrn Prof. Dr. F. Dickert erstellt. Ihm gilt mein Dank für das stete Interesse am Fortgang der Arbeit und viele fördernde Diskussionen. Herrn Prof. Dr. W. Jaenicke danke ich für die freundliche Aufnahme in das Institut. Außerdem danke ich Herrn Dr. in spe H. Fackler für die Überlassung der NMR-Simulationsprogramme.

Inhaltsverzeichnis

I.	Einleitung	5
II.	Theoretische Grundlagen	7
II.1.	NMR-Spektroskopie und Kinetik	7
II.2.	NMR-Spektroskopie an paramagnetischen Verbindungen	10
II.3.	Auswertungsverfahren	12
III.	Ergebnisse und Diskussion	15
III.1.	Untersuchungen am System Co(II)/[18]Krone-6	15
III.1.1.	Stöchiometrie und Struktur	15
III.1.2.	Ligandenaustausch am Komplex $[\text{Co}([18]\text{Krone-6})]^{++}$	30
III.1.3.	Ligandenmobilität im Komplex $[\text{Co}([18]\text{Krone-6})(\text{CH}_3\text{OH})_3]^{++}$	37
III.1.4.	Kronenetherfluktuation im Komplex $[\text{Co}([18]\text{Krone-6})(\text{CH}_3\text{OH})_3]^{++}$	43
III.2.	Untersuchungen am System Co(II)/[15]Krone-5	48
III.2.1.	Stöchiometrie und Struktur	48
III.2.2.	Kronenetheraustausch am Komplex $[\text{Co}([15]\text{Krone-5})(\text{ClO}_4)]^+$	56
III.2.3.	Kronenetheraustausch am Komplex $[\text{Co}([15]\text{Krone-5})(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{++}$	58
III.3.	Untersuchungen am System Co(II)/[12]Krone-4	62
III.3.1.	Stöchiometrie und Struktur	62
III.3.2.	Ligandenaustausch am Komplex $[\text{Co}([12]\text{Krone-4})_2]^{++}$	68
III.4.	Vergleich der Systeme Co(II)/[18]Krone-6, -[15]Krone-5 und -[12]Krone-4 - abschließende Interpretation	77
IV.	Experimenteller Teil	84
IV.1.	Herstellung der Präparate und Lösungen	84
IV.2.	Durchführung der NMR-spektroskopischen Messungen	89
IV.3.	Spektrensimulation (3-Spin-Fall)	91
V.	Zusammenfassung	98

I. Einleitung

Nach der Entdeckung des ersten alkalimetallaktiven Neutral-liganden durch C. J. Pedersen (1) im Jahre 1967 wurde die Entwicklung der Kronenetherchemie aufgrund neuer präparativer und analytischer Möglichkeiten vorangetrieben. Einige Beispiele seien aufgeführt wie Anionenaktivierung (2), Phasentransferkatalyse (3), extraktive Ionenanreicherung (4), Razemattrennung (5), sowie die Herstellung von Komplexbildungsharzen und ionensensitiver Elektroden (6). In den letzten Jahren trat jedoch die Anwendung im Grenzbereich zur Physiologie und Medizin immer mehr in den Vordergrund. Hier spielen die Kronenether als Modellverbindungen für molekulare Erkennungsprozesse d.h. als Rezeptoren, Katalysatoren oder als Carrier wie z.B. in manchen Antibiotika eine bedeutende Rolle (7,8).

Die Funktion der Kronenether als Carrier beruht auf der Fähigkeit, mit ihren Donoratomen Kationen einzuschließen und die so entstandenen Komplexe durch ihre Kohlenwasserstoffgruppierungen nach außen hin unpolar erscheinen zu lassen. So ist es möglich die Potentialschwelle für das Durchdringen hydrophober Membranen stark herabzusetzen und einen Ladungstransport zu bewirken. Dieses Verhalten der Kronenether kann an Modell-Lipidsystemen oder einfacher noch in unpolaren nichtwässrigen Lösungsmitteln untersucht werden.

Bisher wurde dies aufgrund der biologischen Bedeutung bevorzugt am Beispiel der Alkaliionen (9,10;11,12) durchgeführt, wobei derartige Untersuchungen durch die Anwendung der ^{23}Na -NMR-Spektroskopie (13) erleichtert werden. Will man aus der Temperaturabhängigkeit der Linienform bei NMR-Spektren jedoch exakte thermodynamische und kinetische Daten über die Komplexbildungsreaktion erhalten, so sind dafür getrennte Signale für gebundenen und freien Liganden nötig. Bei den Alkaliionen können in den meisten Fällen, aufgrund kinetischer Mittelungsprozesse für die Komplexe

lediglich ausgemittelte oder nur über einen kleinen Temperaturbereich separate Signale gefunden werden.

Wesentlich detailliertere Informationen können bei paramagnetischen Komplexen zweiwertiger Metallionen gewonnen werden. Der Paramagnetismus bedingt große chemische Verschiebungen für die koordinierten Liganden (14,15,16,17,18). Zusätzlich sind Ligandenaustauschreaktionen an zweiwertigen Übergangsmetallionen meist wesentlich langsamer als bei den Alkaliionen (19). So ist es möglich, getrennte NMR-Signale für den koordinierten und den freien Liganden zu erhalten. Besonders geeignet ist für dieses Vorhaben das Co(II)-Ion, da sich hier die paramagnetischen Verbreiterungen nicht allzu störend bemerkbar machen. Gleichzeitig sind die chemischen Verschiebungen der koordinierten Liganden sehr empfindlich von der Stereochemie der Komplexe abhängig (20), sodaß es aussichtsreich erscheint, Ligandenfluktuationen in den Komplexen zu untersuchen. Als makrocyclische Liganden wurden die Kronenether [12]Krone-4, [15]Krone-5 und [18]Krone-6 eingesetzt,

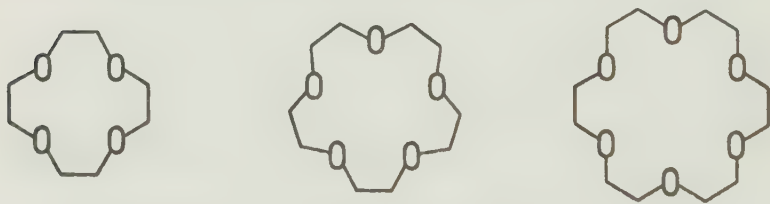


Abb. 1

da auf diese Weise das Komplexierungsverhalten bei Variation der Ringgröße bzw. Zähligkeit untersucht werden kann. Durch die Verwendung von inerten Lösungsmitteln wie Nitromethan ist es möglich, hydrophobe Verhältnisse zu schaffen. Auf diese Weise kann man die Thermodynamik und Kinetik der Kom-

plexbildung von Metallionen mit makrocyclischen Liganden in einem ähnlichen Milieu wie in biologischen Membranen studieren.

II. Theoretische Grundlagen

II. 1. NMR-Spektroskopie und Kinetik

Die Linienform von NMR-Spektren wird in klassischer Näherung durch die Bloch'schen Gleichungen beschrieben (21,22), d.h. durch die Bewegung der Proben-Magnetisierung M unter dem Einfluß des statischen Magnetfeldes H^0 und des Wechselfeldes $H_1(t)$. Zusätzlich müssen die Kernspinrelaxationszeiten T_1 und T_2 berücksichtigt werden. Über die für das Empfänger-signal relevanten Komponenten M_u und M_v (x,y-Ebene im rotierenden Koordinatensystem) läßt sich eine komplexe Magnetisierung definieren:

$$G = M_u + i M_v \quad (\text{II.1})$$

Als stationäre Lösung ($dG/dt=0$) für die Linienform ohne Kopplung ergibt sich somit:

$$- \alpha G = i \gamma H_1 M_z \quad \text{mit } \alpha = 1/T_2 - i(\omega_0 - \omega) \quad (\text{II.2})$$

γ : gyromagnetisches Verhältnis
 M_z : Magnetisierung in z-Richtung
 ω_0 : Resonanz-(Larmor-) frequenz
 ω : eingestrahlte Frequenz

Findet ein chemischer Austausch zwischen Kernen mit verschiedenen Larmorfrequenzen ω_{0i} statt, so werden gemäß Mc Connel (23) individuelle Lebensdauern τ für die Kerne in den entsprechenden Zuständen eingeführt. Bei n chemischen Verschiebungen ergeben sich n lineare Gleichungen für die komplexen Magnetisierungen G_i :

$$\begin{array}{rcl}
 -(\alpha_1 + 1/\tau_{11}) G_1 & + & 1/\tau_{21} G_2 \dots + 1/\tau_{n1} G_n = i \gamma H_1 M_z^0 p_1 \\
 1/\tau_{12} G_1 & - & (\alpha_2 + 1/\tau_{22}) G_2 \dots + 1/\tau_{n2} G_n = i \gamma H_1 M_z^0 p_2 \\
 \vdots & & \vdots \\
 1/\tau_{1n} G_1 & + & 1/\tau_{2n} G_2 \dots - (\alpha_n + 1/\tau_{nn}) G_n = i \gamma H_1 M_z^0 p_n
 \end{array}$$

mit $\alpha_i = 1/T_2 - i(\omega_{oi} - \omega)$ (II.3)

M_z^0 : Gesamtmagnetisierung in z-Richtung

p_i : Molenbruch

ω_{oi} : Resonanzfrequenz i

$1/\tau_i$: pseudomonomolekulare Geschwindigkeitskonstante
für das Abklingen von Magnetisierung aus
Position i

$1/\tau_{ij}$: pseudomonomolekulare Geschwindigkeitskonstante
für den Transfer von Magnetisierung aus
Position i in Position j

Aus der Massenerhaltung ergibt sich,

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n 1/\tau_{ij} = 1/\tau_i \quad (II.4)$$

denn aus Position i verschwindende Magnetisierung ist mit der Summe der in den restlichen Positionen ankommenden Magnetisierungen identisch.

Das Gesetz der Mikroreversibilität besagt, daß in einem System von gekoppelten Gleichgewichten für jedes individuelle Gleichgewicht gelten muß:

$$\begin{aligned}
 1/\tau_{ij} \cdot G_i &= 1/\tau_{ji} \cdot G_j & / \sum G_i \\
 1/\tau_{ij} \cdot p_i &= 1/\tau_{ji} \cdot p_j \Rightarrow p_i/p_j = \tau_{ij}/\tau_{ji}
 \end{aligned}$$

(II.5)

In Matrixschreibweise lautet das Gleichungssystem (II.3):

$$\hat{A} \cdot \hat{G} = i \gamma H_1 M_z^\circ \hat{P} \quad (\text{II.6})$$

$\hat{A}$: Kubo-Sack Matrix (24,25)

Das NMR-Spektrum $I(\omega)$ ist gegeben durch den Imaginärteil der Gesamtmagnetisierung G :

$$I(\omega) = -\text{Im}(G) = -\text{Im}(\sum G_i)$$

$$I(\omega) = -\text{Im}(i \gamma H_1 M_z^\circ \hat{1} \hat{P} \hat{A}^{-1}) \text{ mit } \hat{1} = (111) \quad (\text{II.7})$$

Zur Berechnung von Spektren wird Gleichung (II.7) mit einem Kleinrechner gelöst, der mit dem Spektrometer on-line verbunden ist.

Dabei werden folgende Parameter vorgegeben:

- n chemische Verschiebungen ω
- n reziproke Kernspinrelaxationszeiten $1/T_2$ zur Festlegung der natürlichen Linienbreite
- n-1 Molenbrüche p

Weiter sind zur Berechnung n^2 reziproke Verweildauern ($1/\tau_i$ und $1/\tau_{ij}$) nötig. Diese reduzieren sich jedoch über n Beziehungen (Gl. II.4) und $n(n-1)/2$ Gleichungen (Gl. II.5) auf $n(n-1)/2$ reziproke Verweildauern.

Für $n=3$ (3-Spin-Fall) sind demgemäß drei $1/\tau$ -Werte nötig. Hier ist es zweckmäßig die Hauptdiagonalelemente $1/\tau_i$ zu wählen. Die Off-Diagonalelemente $1/\tau_{ij}$ ergeben sich dann zu:

$$1/\tau_{ij} = 1/2 (1/\tau_i + p_j/p_i \tau_j - p_k/p_i \tau_k) \quad (\text{II.8})$$

Das Verfahren ist auf den allgemeinen n-Spin-Fall leicht auszudehnen. Dazu müssen allerdings als Simulationsparameter Off-Diagonalelemente herangezogen werden (Abb. 2).

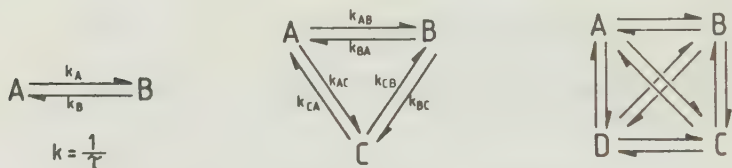


Abb. 2: Austauschmöglichkeiten im
2-Spin-, 3-Spin- und 4-Spin-Fall

II. 2. NMR-Spektroskopie an paramagnetischen Verbindungen

In paramagnetischen Systemen werden durch die fluktuierenden Magnetfelder des ungepaarten Elektronenspins die Kernrelaxationszeiten stark verkürzt. Durch die daraus resultierenden Verbreiterungen können sich die Signale des experimentellen Nachweises entziehen. Nur wenn die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 von vergleichbarer Größe ist wie die transversale Relaxationszeit T_2 , wird der durch die Linienverbreiterung hervorgerufene Intensitätsverlust durch eine höhere Einstrahlung kompensiert, ohne daß Sättigung eintritt. Dies ist dann der Fall, wenn sich der Einfluß der fluktuierenden elektromagnetischen Felder der Elektronenspins durch sehr kurze Elektronenspinrelaxationszeiten τ_e (ca. 10^{-11} sec) zeitlich herausmittelt (26,27).

Gleichzeitig bewirkt die sehr kurze Elektronenspinrelaxationszeit, daß im NMR-Spektrum eines Systems bestehend aus Protonen- und Elektronenspin im Gegensatz zum ESR-Spektrum nur eine Linie beobachtet wird. So mittelt sich die mögliche Aufspaltung, charakterisiert durch die Hyperfein-

wechselwirkungskonstante A zeitlich heraus. Die Größe A ist der Elektronenspindichte am Ort des Kerns proportional und somit von beträchtlichem Interesse.

$$A \sim \psi_{(e)}^2 \quad (\text{II.9})$$

Im zeitlichen Mittel ist normalerweise die Elektronenspinquantenzahl $m_s = -1/2$ bevorzugt, d.h. das äußere Feld wird verstärkt. Die Boltzmannstatistik liefert über die Besetzungszahlen der durch Wechselwirkung von Kern- mit Elektronenspin resultierenden Energiezustände die Größe der beobachteten Tieffeldverschiebung.

$$\frac{\Delta H}{H} = -A \frac{\gamma_e}{\gamma_k} \frac{g\beta s(s+1)}{3kT} \quad (28) \quad (\text{II.10})$$

ΔH : chemische Verschiebung

g : Elektronen-g-Faktor

β : Bohr'sches Magneton

s : Elektronengesamtspinquantenzahl

Mit der Beziehung (II.10) kann A aus der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung bestimmt werden. Normalerweise tritt eine Verschiebung nach tiefem Feld ein, was zu einem positiven Vorzeichen von A führt. Durch freie Elektronenpaare kann der ungepaarte Elektronenspin aber auch so polarisiert werden, daß die Richtungsquantelungszahl $m_s = 1/2$ bevorzugt wird, was eine Verschiebung nach hohem Feld und somit formal ein negatives Vorzeichen für A mit sich bringt.

Außer der durch A charakterisierten kovalenten Fermi-Kontakt Wechselwirkung zwischen Zentralatom und Liganden existieren noch dipolare Wechselwirkungen, die unter dem Begriff "Pseudokontakt" zusammengefaßt sind (29). Dieser Verschiebungsmechanismus tritt bei einer Anisotropie des Elektronen-g-Faktors auf.

II. 3. Auswertungsverfahren

Um mit Hilfe der NMR-Spektroskopie exakte kinetische Parameter zu erhalten, müssen die Spektren über einen möglichst großen Temperaturbereich aufgenommen werden. Dabei können verschiedene Fälle der Linienform auftreten, was in Abb. 3 anhand eines 2-Spin-Falles veranschaulicht wird.

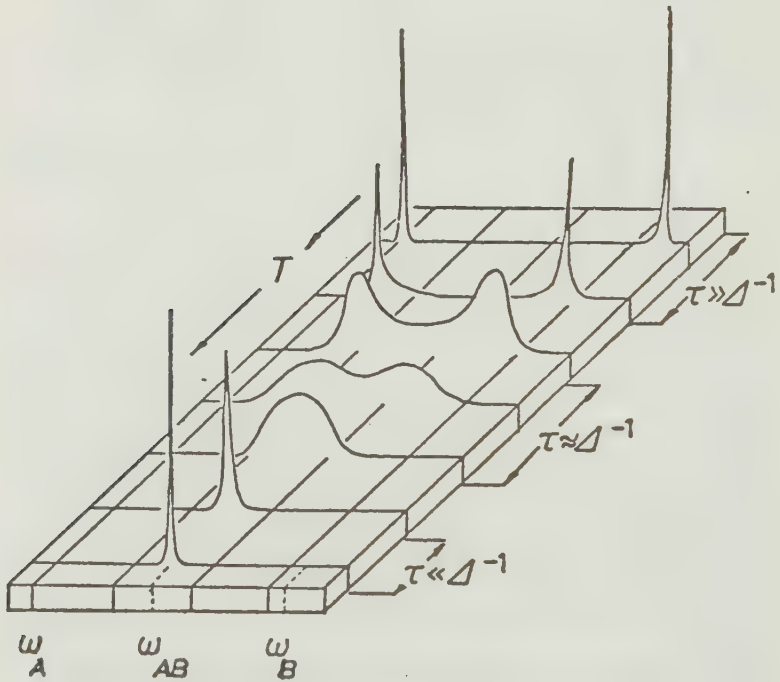


Abb. 3: Linienform des NMR-Signals in Abhängigkeit von der Temperatur für einen 2-Spin-Fall

$$\tau = \frac{\tau_A \cdot \tau_B}{\tau_A + \tau_B} \quad (\text{II.11})$$

τ_A, τ_B : mittlere Lebensdauer der Kerne in der Umgebung von A bzw. B

Δ : Differenz der chemischen Verschiebung zwischen den Positionen A und B

ω_A, ω_B : Resonanzfrequenzen in den zwei Bindungszuständen

ω_{AB} : Lage des ausgemittelten Signals

T : absolute Temperatur

Es ist für die Auswertung am vorteilhaftesten, wenn getrennte Signale vorliegen, d.h. wenn $\tau \gg \Delta^{-1}$. In diesem Fall kann bei Vernachlässigung der natürlichen Linienbreite unmittelbar die Verweildauer τ_i aus der Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ erhalten werden:

$$\tau = \frac{1}{\pi \cdot \Delta\nu_{1/2}} \quad (\text{II.12})$$

Bei paramagnetischen Systemen muß die natürliche Linienbreite gemäß Gleichung (II.13) berücksichtigt werden.

$$\pi \Delta\nu_{1/2} = 1/T_2 + 1/\tau \quad (\text{II.13})$$

T_2 : transversale Relaxationszeit bedingt durch Paramagnetismus

Dazu wird wie in Abb. 4 die Linienbreite als Funktion der reziproken, absoluten Temperatur aufgetragen. Der rechte Ast dieser Auftragung zeigt den nahezu reinen paramagnetischen Anteil der Linienbreite, der nach größeren Temperaturen extrapoliert und dort im Gebiet der kinetischen Verbreiterung von der gemessenen Linienbreite abgezogen wird. Mit Hilfe der Arrhenius-Auftragung können dann aus

der Eyring-Gleichung die Aktivierungsparameter $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ gewonnen werden. Liegt der Grenzfall $\tau \approx \Delta^{-1}$ vor, sind kinetische Parameter nur aus dem Vergleich von experimentellen und simulierten Spektren zu gewinnen. Dazu bestimmt man im Gebiet des langsamen Austausches sowohl die Molenbrüche als auch die Verschiebungen und extrapoliert diese auf höhere Temperaturen. Die verbleibenden Parameter τ_i werden dann solange variiert, bis experimentelle und simulierte Spektren übereinstimmen.

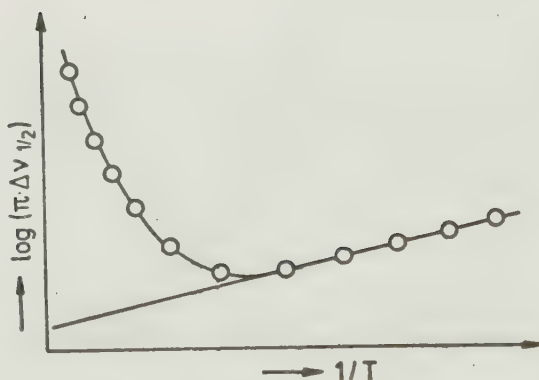


Abb. 4: Auftragung der Linienbreite $\Delta v_{1/2}$ gegen die reziproke absolute Temperatur

III. Ergebnisse und Diskussion

III. 1. Untersuchungen am System Co(II)/[18]Krone-6

III. 1. 1. Stöchiometrie und Struktur

Versetzt man eine Suspension von Kobalt(II)-hexamethanol-perchlorat $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6](\text{ClO}_4)_2$ in Nitromethan mit 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan ([18]Krone-6), so geht das Komplexsalz in Lösung und man erhält ein ^1H -NMR-Spektrum wie in Abb. 5. Daraus ist ersichtlich, daß ein

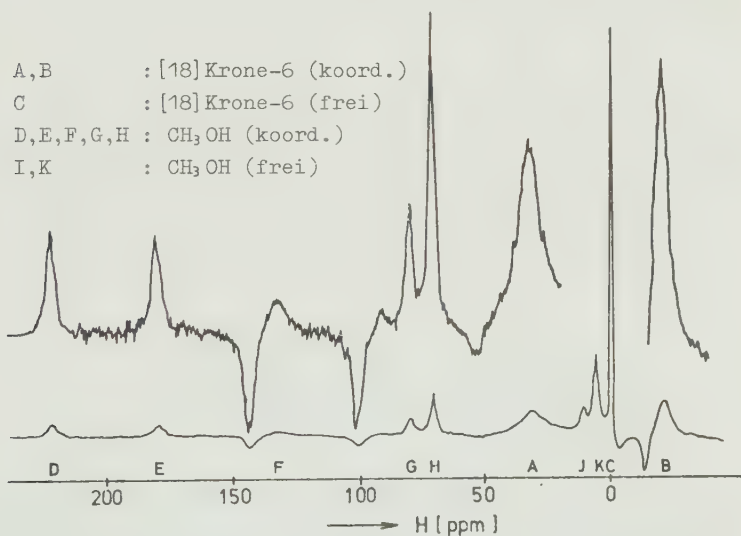


Abb. 5: 100 MHz ^1H -NMR-Spektrum bei 244 K

von: 0,50 M $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6](\text{ClO}_4)_2$
 0,45 M [18]Krone-6
 in CD_3NO_2

äußerst kompliziertes System von Komplexen in Lösung vorliegt. Durch Verwendung von deuteriertem Komplex $[\text{Co}(\text{CD}_3\text{OD})_6](\text{ClO}_4)_2$ zeigt sich, daß für die Signale A, B und C der Kronenether verantwortlich ist, wobei wegen der geringeren chemischen Verschiebung und Linienbreite das Signal C als freier Ligand identifiziert werden kann. Aus den gleichen Überlegungen werden die Signale I und K freiem Methanol ($\text{I}:\text{OH}$ bzw. $\text{K}:\text{CH}_3$) zugeordnet. Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen von F und H mit den Signalen koordinierten Methanols in $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6]^{++}$ zeigt, daß auch hier dieser Komplex in Lösung vorliegt. Durch den Einsatz von d_1 -Methanol CH_3OD können die verbleibenden Signale D, E und G als CH_3 -Protonen von koordiniertem Methanol eines oder mehrerer Mischkomplexe nachgewiesen werden.

Um für weitere Untersuchungen eindeutig definierte Verhältnisse in Lösung sicher zu stellen wurde versucht, eine stöchiometrische Kobalt-Kronenether-Verbindung zu erhalten. Dies gelang durch die Darstellung des kristallinen Komplexes $[\text{Co}([18]\text{Krone-6})](\text{ClO}_4)_2$. Abb. 6 zeigt dessen ^1H -NMR-Spektrum in Nitromethan. Es wird ein einziges Signal in

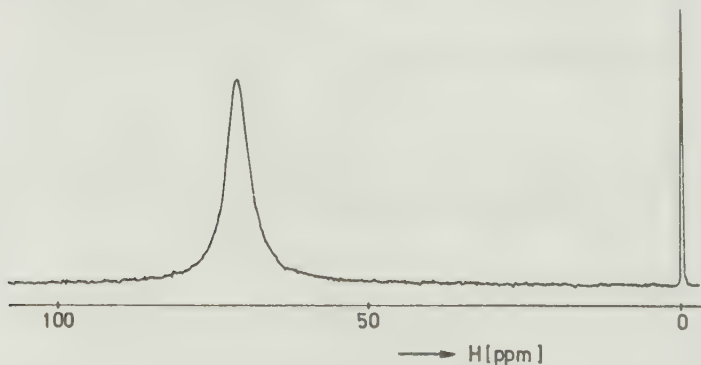


Abb. 6: 100 MHz ^1H -NMR-Spektrum bei 265 K
von $[\text{Co}([18]\text{Krone-6})](\text{ClO}_4)_2$ in CD_3NO_2

Form einer Lorenzkurve beobachtet, was auf eine schnelle Fluktuation des koordinierten Liganden in der Zeitskala der NMR-Spektroskopie hinweist. Bei Zugabe von CD_2Cl_2 zu der Lösung sind tiefere Temperaturen als in reinem CD_3NO_2 erreichbar. So beobachtet man unterhalb von 240 K zusätzlich zur paramagnetischen Verbreiterung einen kinetischen Linienbeitrag, der auf einer Verlangsamung der Ligandenfluktuation beruht (Abb. 7). Bei ca. 170 K deutet sich eine Aufspaltung dieses Signals an.

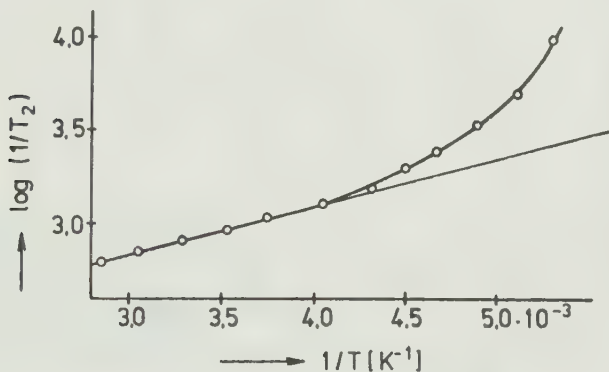


Abb. 7: ^1H -Relaxationsrate $1/T_2$ als Funktion der reziproken absoluten Temperatur für koordinierten Kronenether in $[\text{Co}([18]\text{Krone-6})]^{**}$

Der potentiell 6-zählige Ligand [18]Krone-6 legt eine oktaedrische Koordination nahe. Dies wird durch das Elektronenspektrum in Abb. 8 untermauert. Es unterscheidet sich in der Form, der Lage des Maximums und im Extinktionskoeffizienten so stark von dem eines tetraedrischen Kobaltkomplexes, daß eine Viererkoordination ausgeschlossen werden kann. Der etwas größere Extinktionskoeffizient gegenüber dem $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6]^{**}$ -Spektrum ist wahrscheinlich auf eine Verzerrung der Oktaedergeometrie zurückzuführen (30).

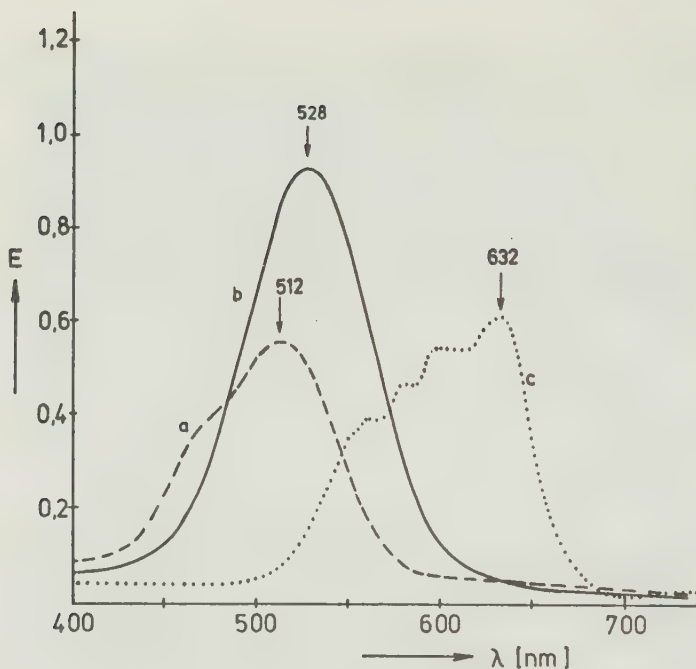


Abb. 8: Extinktion E als Funktion der Wellenlänge λ
(Schichtdicke: 0,2 cm)

- a) 0,50 M $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6](\text{ClO}_4)_2$ in CH_3OH
- b) 0,21 M $[\text{Co}([18]\text{Krone-6})](\text{ClO}_4)_2$ in CH_3NO_2
- c) 0,015 M $[\text{Co}(\text{HMPT})_4](\text{ClO}_4)_2$ in CH_3NO_2
(HMPT): Hexamethyl-phosphorsäure-triamid

Zum analogen Ergebnis führen magnetische Messungen sowohl am Ni(II) als auch am Co(II) (31).

Die Konfigurationsmöglichkeiten eines 6-zähligen cyclischen Liganden wie [18]Krone-6 an einem oktaedrischen Zentrum sind in Abb. 9 symbolisch dargestellt. Eine Permutation sämtlicher Donoratome zeigt, daß nur zwei unterschiedliche

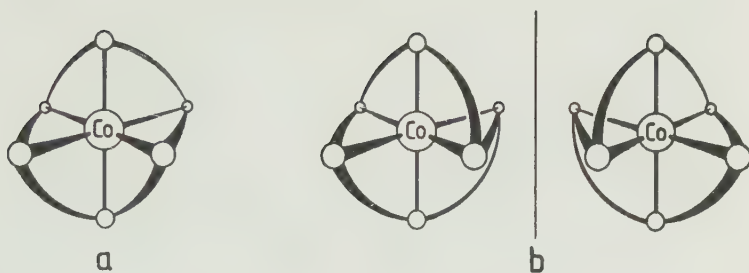


Abb. 9: Konfigurationsmöglichkeiten des Komplexes $[\text{Co}([18]\text{Krone-6})]^{2+}$

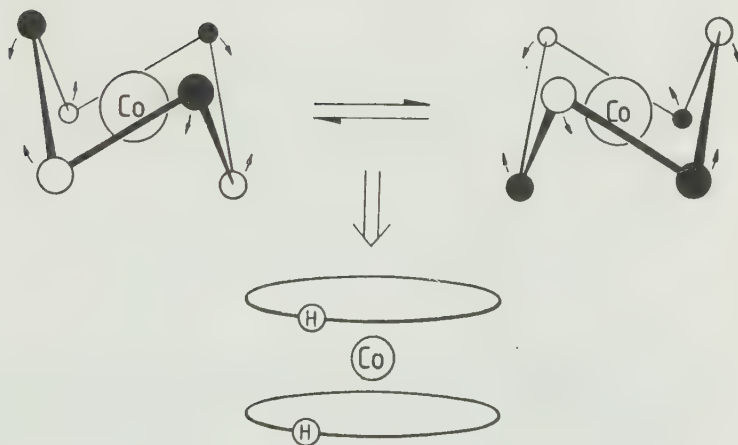


Abb. 10: Schematische Darstellung des Protonenausmittlungsprozesses für Struktur a des Komplexes $[\text{Co}([18]\text{Krone-6})]^{2+}$

Anordnungen a und b existieren können, wobei die Struktur b ein Enantiomerenpaar bildet. Durch einen schnellen Wechsel der Koordinationsstellen, wie in Abb. 10 für Struktur a gezeigt, werden sämtliche Kronenetherprotonen äquivalent und liefern somit nur ein einziges ^1H -NMR-Signal. Ähnliches gilt für Struktur b.

Zur Feststellung, welche der beiden Konfigurationen in Lösung vorliegt sind allerdings getrennte Signale für die verschiedenen Protonenpositionen nötig. Dies kann erreicht werden, wenn die reziproke Lebensdauer $1/\tau$ für die Austauschvorgänge durch eine entsprechende Temperaturerniedrigung wesentlich kleiner wird als die relative chemische Verschiebung Δ der getrennten Signale ($1/\tau \ll \Delta$). Da im vorliegenden Fall jedoch nur Platzwechselvorgänge zwischen Positionen offenbar ähnlicher chemischer Verschiebung (Δ klein) auftreten, kann unter den gegebenen Versuchsbedingungen keine vollständige Aufspaltung erhalten werden.

Eine Symmetriebetrachtung der Strukturen a und b (Abb. 9) kann aber eine Entscheidung ermöglichen. Unter der Voraussetzung, daß die Konformationsänderungen der Ethylengruppierungen zwischen den fixierten Sauerstoffatomen nicht behindert sind, ergeben sich folgende Punktgruppen:

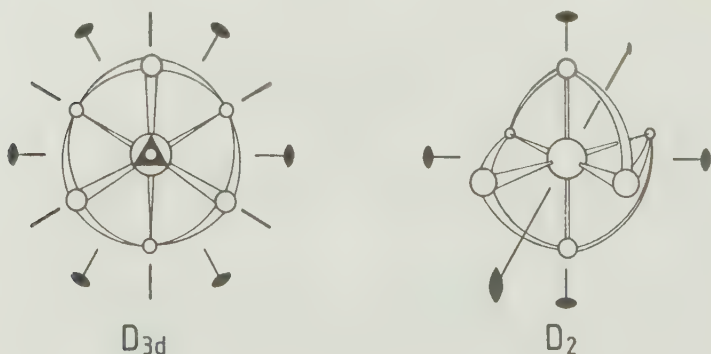


Abb. 11

Bei insgesamt 24 Kronenetherprotonen allgemeiner Punktlage resultieren für die 12-zählige Punktgruppe D_{3d} zwei unterschiedliche Positionen zu je 12 Protonen. Für die 4-zählige Punktgruppe D_2 ergeben sich 6 Positionen zu je 4 Protonen. Läge Struktur a (D_{3d}) in Lösung vor, so müßte sich also eine 1:1 -Aufspaltung des ^1H -NMR-Signals zeigen. Im experimentell noch erfaßbaren Koaleszenzbereich wird jedoch eine Unsymmetrie erhalten. Die chemische Verschiebung des Signalmaximums zeigt demgemäß eine Abweichung vom extrapolierten Signal-schwerpunkt (Abb. 12). Somit kann man das alleinige Vorliegen der Struktur a in Abb. 9 ausschließen.

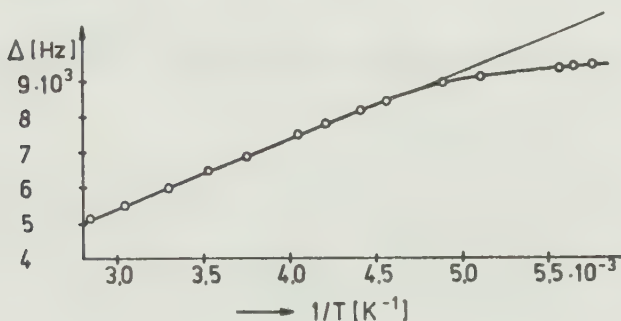


Abb. 12: 100 MHz ^1H -chemische Verschiebung Δ zwischen $[\text{Co}(\text{[18]Krone-6})]^{2+}$ und CH_3NO_2 als Funktion der absoluten Temperatur

Ein weiteres Indiz für das Vorliegen von Konfiguration b ergibt sich aus sterischen Betrachtungen an den Strukturmodellen. Im Fall b sind im Gegensatz zu a die Kronenetherprotonen räumlich so gut verteilt, daß einerseits keine Behinderung der Beweglichkeit vorliegt und zum anderen das Zentralion wesentlich besser hydrophobiert wird (Abb. 13).

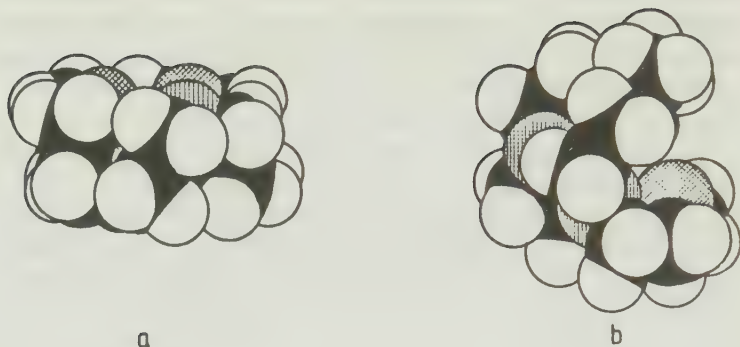


Abb. 13: Strukturmodelle des Komplexes $[\text{Co}([18]\text{Krone-6})]^{++}$

Das Ziel der weiteren Untersuchungen am System $\text{Co(II)}/[18]\text{Krone-6}$ ist die Darstellung eines Komplexes, bei dem eine eindeutige Konfigurationszuordnung des Liganden durchführbar ist. Weil die dazu notwendige NMR-Signalaufspaltung auch von der relativen chemischen Verschiebung Δ der Einzelsignale abhängt, ist dann ein Erfolg zu erwarten, wenn es gelingt die untersuchten Kerne des Liganden in Positionen extrem unterschiedlicher chemischer Verschiebungen zu bringen. Dies sollte durch Zusatz von koordinierendem Lösungsmittel zum Komplex $[\text{Co}([18]\text{Krone-6})]^{++}$ möglich sein, weil dann eine unvollständige Koordination des Kronenethers vorliegt. Dadurch sind die H-Kerne verschieden weit vom paramagnetischen Zentrum entfernt. Das Einfrieren von Fluktuationsprozessen ist dann durch vergrößerte Verschiebungsdifferenzen erleichtert.

Durch Zugabe von d_4 -Methanol zu einer Lösung von $[\text{Co}([18]\text{Krone-6})](\text{ClO}_4)_2$ in d_3 -Nitromethan wird bei Raumtemperatur nur ein ^1H -NMR-Signal für den Kronenether erhalten. Vergleicht man das Spektrum mit dem der methanolfreien

Lösung, so kann aus der geringeren Tieffeldverschiebung auf die Bildung eines neuen Komplexes geschlossen werden. Beim Abkühlen der Lösung tritt unterhalb 270 K eine Aufspaltung in drei ^1H -NMR-Signale auf (Abb. 14). Davon repräsentiert

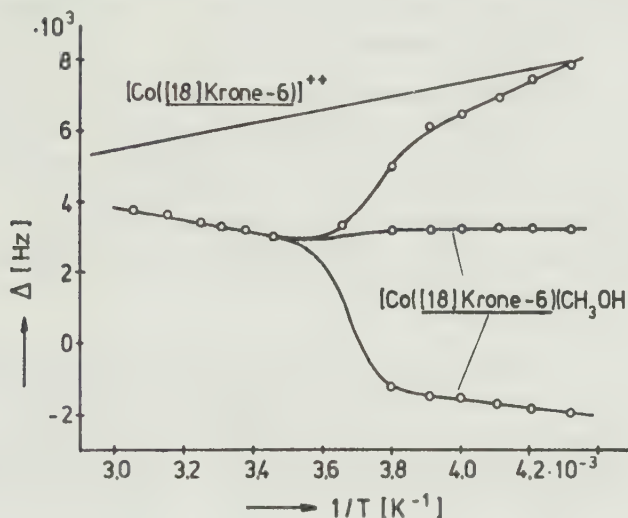


Abb. 14: 100 MHz ^1H -chemische Verschiebung Δ zwischen koordiniertem Kronenether und Nitromethan als Funktion der absoluten Temperatur

das Signal mit der größten Tieffeldverschiebung den eingesetzten Komplex, während es sich bei dem Rest um Mischkomplexsignale handeln muß. Bei einer Variation der Methanolzugabe treten diese immer in einem 1:1-Verhältnis auf, was bedeutet daß mit großer Sicherheit nur ein einziger Mischkomplex in Lösung vorliegt. Aus Spektrenintegration ergibt sich die Zusammensetzung $[\text{Co}([18]\text{Krone-6})(\text{CH}_3\text{OH})_3]^{2+}$. Dies wird durch Spektren der gleichen Lösungszusammen-

setzung bei Verwendung von d_1 -Methanol CH_3OD bestätigt. Hierbei tritt zusätzlich ein $\underline{CH}_3$ -Methanolsignal auf, das unterhalb 270 K in drei flächengleiche Signale aufspaltet. Bei diesen Temperaturen wird der Mischkomplex quantitativ gebildet, da bei der Zugabe eines dreifachen Überschusses an Methanol (bezogen auf Kobalt) das Signal des methanol-freien Komplexes vollständig verschwindet (Abb. 15).

Für die gefundene Mischkomplezzusammensetzung, aus der für den Kronenetherliganden eine Dreifachkoordination resultiert, ergeben sich bei Oktaedergeometrie die Möglichkeiten der facialen (fac) oder meridionalen (mer) Anordnung (Abb. 16). Unter der Berücksichtigung, daß ein schneller Austausch zwischen koordinierten und nichtkoordinierten Donoratomen

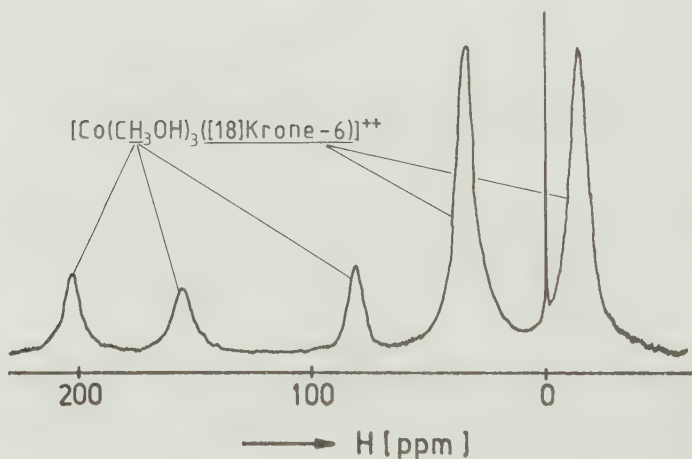


Abb. 15: 100 MHz 1H -NMR-Spektrum bei 256 K
von 0,46 M $[Co([18]Krone-6)(CH_3OH)_3](ClO_4)_2$
in CD_3NO_2

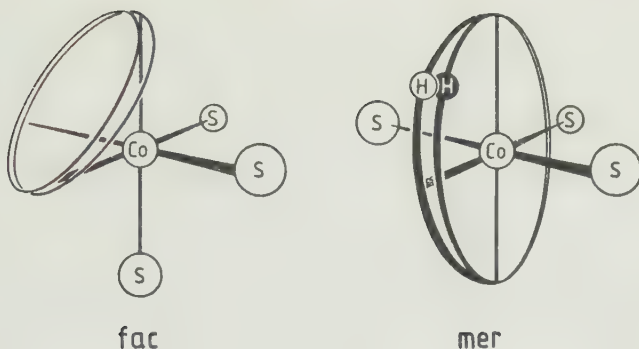


Abb. 16: Strukturvorschläge für den Komplex
 $[\text{Co}([\text{18}]\text{Krone-6})(\text{CH}_3\text{OH})_3]^{**}$ ($\text{S}=\text{CH}_3\text{OH}$)
 faciale und meridionale Anordnungen

stattfindet, scheidet die faciale Geometrie aus, weil damit nur ein einziges CH_3 -Methanolsignal vereinbar wäre. Hingegen sind mit einer meridionalen Struktur wie in Abb. 16 die beobachteten drei Methanol- und zwei Kronenethersignale zu erklären.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 17) erhält man im entsprechenden Temperaturbereich ein einziges Signal für den koordinierten Kronenether, das relativ zum Nitromethan nach hohem Feld verschoben ist. Dies weist auf einen Rotationsprozeß des koordinierten Kronenethers hin (Abb. 16), wodurch alle ^{13}C -Kerne äquivalent werden. Die ^1H -Kerne der CH_2 -Gruppen sind jedoch nach der vorgeschlagenen Struktur nicht äquivalent und liefern die beobachtete 1:1 -Aufspaltung.

Diese Interpretation wird durch Tieftemperaturmessungen untermauert. Bei Temperaturen unterhalb von 190 K spalten die 1:1 -Signale in 12 Signale auf (Abb. 18). Da im Liganden [18]Krone-6 24 Protonen vorhanden sind, bietet sich eine

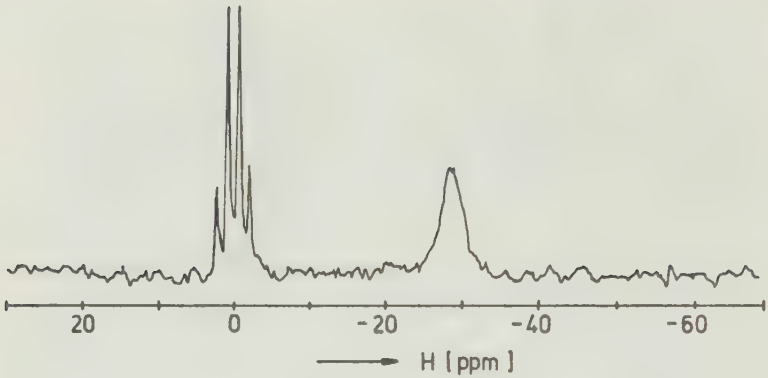


Abb. 17: 25 MHz ^{13}C -NMR-Spektrum bei 260 K von $0,30 \text{ M } [\text{Co}([18]\text{Krone-6})(\text{CH}_3\text{OH})_3](\text{ClO}_4)_2$ in CH_3NO_2

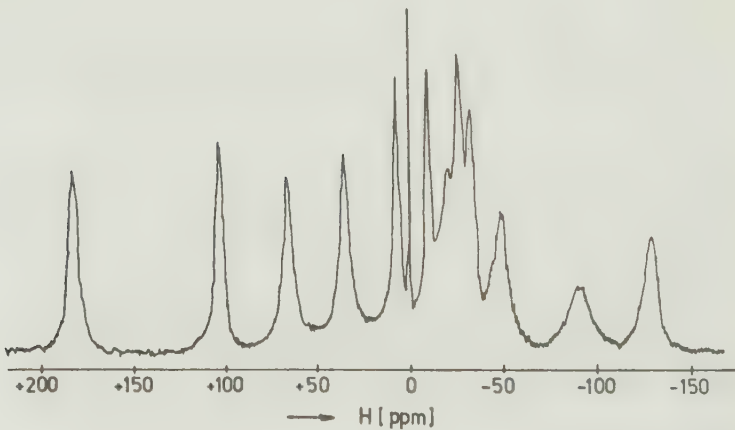


Abb. 18: 100 MHz ^1H -NMR-Spektrum bei 184 K von $0,40 \text{ M } [\text{Co}([18]\text{Krone-6})(\text{CD}_3\text{OD})_3](\text{ClO}_4)_2$ in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{NO}_2$ (Volumenverhältnis 9:1)

Zuordnung von zwei Protonen je Signal an. Dies kann neben Spektrenintegration auch durch die chemischen Verschiebungen bestätigt werden. Diese sind in Abb. 19 bei hohen Temperaturen ($1/T < 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) für die 1:1-Signale und bei tiefen Temperaturen ($1/T > 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) für deren 12-fache Aufspaltung gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragen. Außerdem ist der Schwerpunkt der 1:1-Signale eingezeichnet und dessen linearer Verlauf nach tiefen Temperaturen extrapoliert. In diesem Bereich kann unter der Annahme von 12 flächengleichen Signalen der Schwerpunkt nach dem Hebelgesetz ermittelt werden:

$$\Delta = \sum_{i=1}^n p_i \Delta_i \longrightarrow \Delta = 1/12 \sum_{i=1}^{12} \Delta_i \quad (\text{III.1})$$

Δ : chemische Verschiebung des Schwerpunktes ✕

Δ_i : chemische Verschiebung des Signals i ○

p_i : Molenbruch

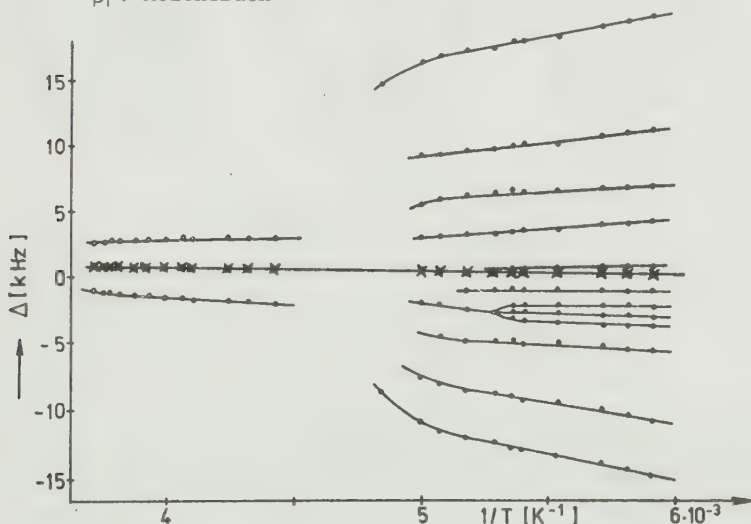


Abb. 19: 100 MHz ^1H -chemische Verschiebung Δ zwischen koordiniertem Kronenether und Nitromethan als Funktion der absoluten Temperatur

Die Übereinstimmung mit der extrapolierten Geraden zeigt, daß diese Annahme zu keinem Widerspruch führt und somit die gefundenen Signale flächengleich sind.

Die verbleibende Protonenäquivalenz kann über die Existenz einer Spiegelebene, definiert durch die drei Solvatmoleküle der meridionalen Struktur (Abb. 16) erklärt werden. Deshalb ist von den drei fixierten Anordnungen in Abb. 20 die Möglichkeit c auszuschließen. Die Struktur b besitzt zwar eine Spiegelebene, doch wie man am Modell sieht, ist die Ringgröße für eine derartige Anordnung viel zu gering. Als existierende Struktur bleibt deshalb der Vorschlag a übrig.

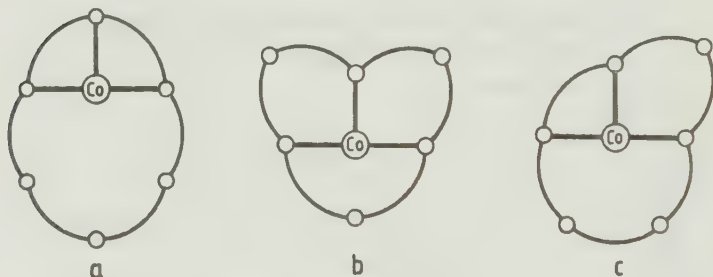


Abb. 20: Koordinationsmöglichkeiten von [18]Krone-6 im Komplex $\text{mer-[Co([18]Krone-6)(CH}_3\text{OH)}_3\text{]}^{2+}$ die Solvatmoleküle sind nicht berücksichtigt

Die Richtigkeit dieser Interpretationen wurde nach Abschluß der Untersuchungen durch eine Röntgenstrukturanalyse von J. J. Lagowski in überzeugender Weise bestätigt (32). Der analoge Nickel-Komplex $[\text{Ni}([18]\text{Krone-6})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3](\text{PF}_6)_2$ (Abb. 21) ist in voller Übereinstimmung mit den NMR-spektroskopischen Befunden in Lösung.

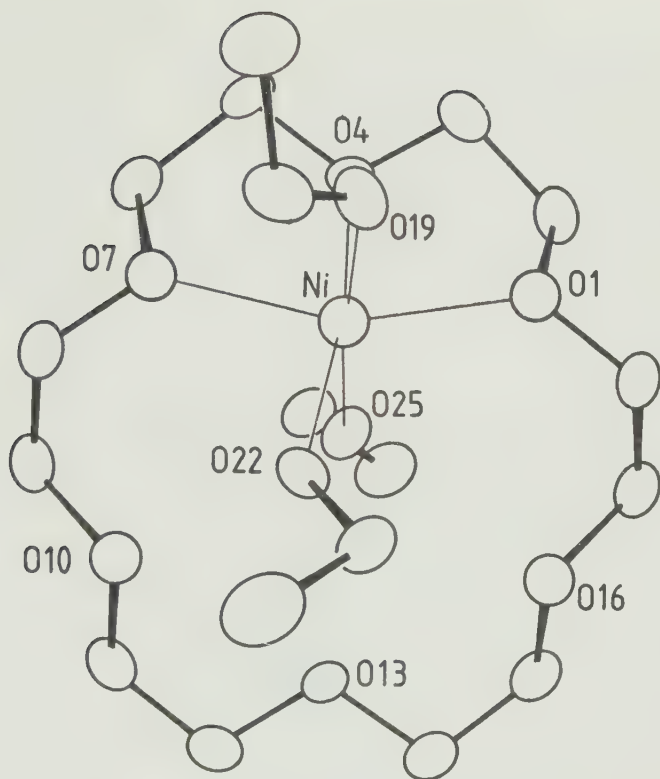


Abb. 21: Strukturelle Darstellung des Komplexes
 $[\text{Ni}([18]\text{Krone-6})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3](\text{PF}_6)_2$
 aus einer Röntgenstrukturanalyse,
 die Anionen sind nicht berücksichtigt

III. 1. 2. Ligandenaustausch am Komplex $[\text{Co}([18]\text{Krone-6})]^{++}$

Nach Klärung der stöchiometrischen und strukturellen Fragen interessiert zunächst der Mechanismus des Ligandenaustausches. Dafür wird zu einer Lösung von $[\text{Co}([18]\text{Krone-6})](\text{ClO}_4)_2$ in d_3 -Nitromethan überschüssiger Kronenether gegeben. Es werden getrennte Signale für freien und koordinierten Liganden erhalten. Um aus den Linienbreiten exakte Werte für die Verweildauern τ des Kronenethers zu gewinnen, ist jedoch eine genaue Kenntnis der paramagnetischen Linienbreite $\pi \cdot \tau_2$ nötig. Wie Abb. 22 zeigt, ist das eingangs beschriebene Extrapolationsverfahren hier nicht anwendbar, da bei tiefen Temperaturen ($1/T > 4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) eine zusätzliche kinetische Verbreiterung den linearen Verlauf der reinen paramagnetischen Linienbreite überdeckt. Um dieses Problem zu umgehen, muß versucht werden, bei hohen Temperaturen die paramagnetische Linienbreite zu bestimmen, d.h. eine Probe zu untersuchen, in der kein Ligandenaustausch stattfindet. Dies kann mit einer Lösung des kristallin erhaltenen Komplexes $[\text{Co}([18]\text{Krone-6})](\text{ClO}_4)_2$ in Nitromethan erreicht werden. Hier stehen keine freien Liganden für eine Austauschreaktion zur Verfügung, wodurch intermolekulare dynamische Prozesse unterbunden sind (Abb. 23).

Die Ermittlung der reziproken Verweildauern $1/\tau$ gemäß Gleichung (II.13) ist nun möglich, wenn gilt:

$$\Delta \gg 1/\tau \approx 1/\tau_2 \quad (\text{III.2})$$

Durch diese Beziehung ist ein Temperaturbereich festgelegt, in welchem $1/\tau$ nach Gleichung (II.13) zu bestimmen ist. Dieser Bereich kann für hohe Temperaturen (Koaleszenzbereich) durch Spektrensimulation erweitert werden (Abb. 24).

In den Abb. 25 und 26 sind die gemessenen Linienbreiten bzw. die daraus erhaltenen reziproken Verweildauern des koordinierten Liganden für verschiedene Konzentrationen aufgetragen.

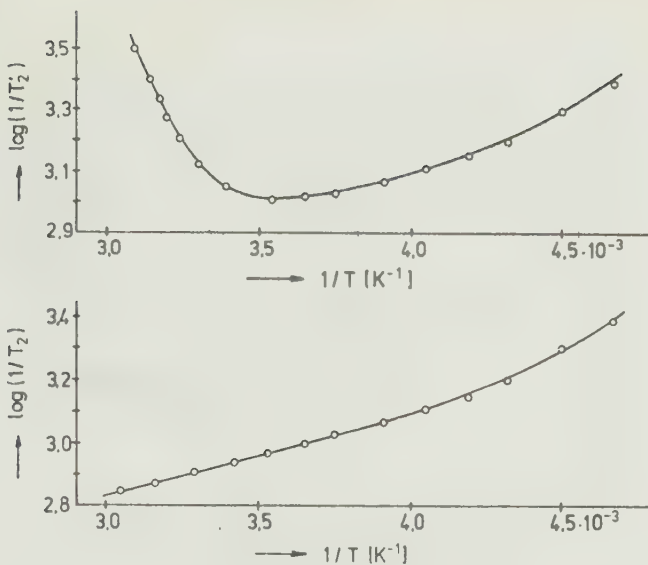


Abb. 22 u. 23: ^1H -Relaxationsrate $1/T_2'$ bzw. $1/T_2$ für koordinierten Kronenether als Funktion der absoluten Temperatur

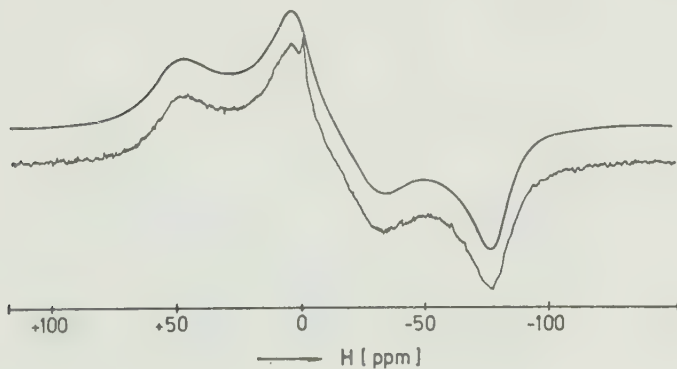


Abb. 24: 100 MHz ^1H -NMR-Spektrum bei 334 K von $0,12 \text{ M } [\text{Co}([18]\text{Krone-6})](\text{ClO}_4)_2$ $0,16 \text{ M } [18]\text{Krone-6}$ (frei) in CD_3NO_2 die Hauptbandensignale wurden mitsimuliert

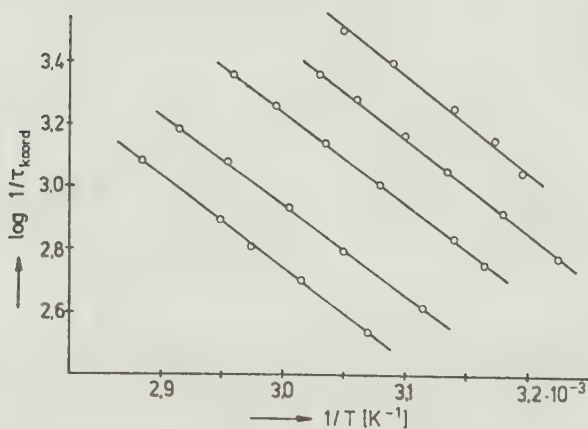
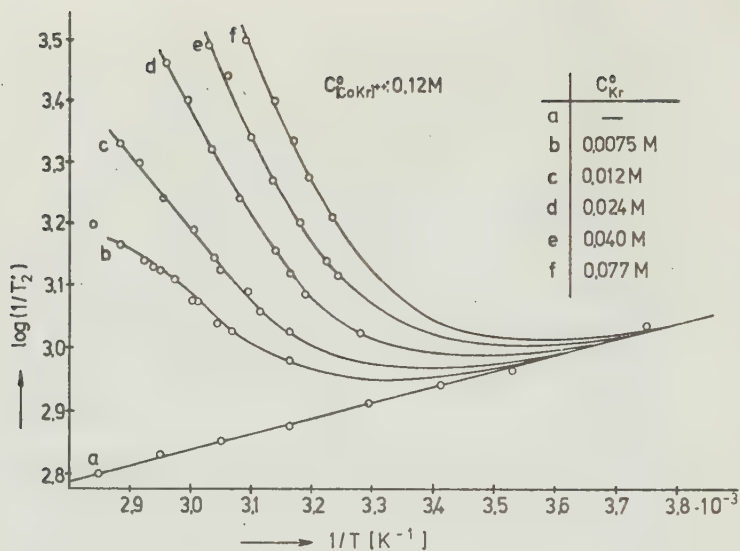
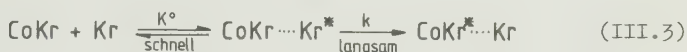


Abb. 25 u. 26: ^1H -Relaxationsrate $1/T_2'$ bzw. reziproke Verweildauer $1/\tau$ für koordinierten Kronenether als Funktion der absoluten Temperatur

Um die beobachtete Konzentrationsabhängigkeit zu erklären wird folgender Mechanismus vorgeschlagen:

Der eigentlichen Ligandenaustauschreaktion ist eine Diffusion des Kronenethers zum Komplex vorgelagert. Somit kann ein mehr oder minder starkes "outer-sphere" Assoziationsgleichgewicht angenommen werden.



$$K^{\circ} = \frac{[\text{CoKr} \cdots \text{Kr}^{*}]^{++}}{[\text{CoKr}]^{++} [\text{Kr}]} \quad (\text{III.4})$$

Kr : [18]Krone-6

$[\text{CoKr} \cdots \text{Kr}^{*}]^{++}$: Assoziationskomplex

K° : Gleichgewichtskonstante

k: monomolekulare Geschwindigkeitskonstante

NMR-spektroskopisch wird allerdings als freier Ligand auch der Kronenether im vorgelagerten Assoziationskomplex aufgrund kinetischer Mittelung mitgezählt (Abb. 27).

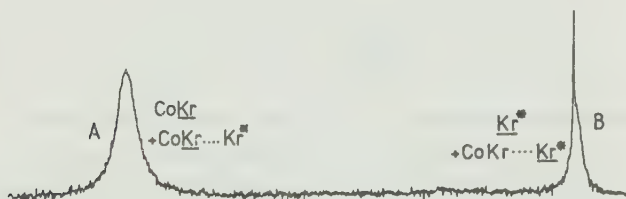


Abb. 27

Somit gilt für die Einwaagekonzentrationen C° :

$$C_{[\text{CoKr}]}^{\circ} = C_{[\text{CoKr}]}^{++} + C_{[\text{CoKr} \cdots \text{Kr}^{*}]}^{++} \quad (\text{III.5})$$

$$C_{\text{Kr}}^{\circ} = C_{\text{Kr}} + C_{[\text{CoKr} \cdots \text{Kr}^{*}]}^{++}$$

Der Magnetisierungstransfer von Position A (koordinierter Kronenether) nach Position B (nichtkoordinierter Kronenether) ist gegeben durch:

$$-\frac{dG_{(\text{CoK}_r + \text{CoK}_r \cdots \text{Kr}^*)}}{dt} = \frac{1}{\tau_{\text{koord}}} \cdot G_{(\text{CoK}_r + \text{CoK}_r \cdots \text{Kr}^*)} \quad (\text{III.6})$$

Die Magnetisierungen sind den Konzentrationen proportional:

$$-\frac{d(C_{[\text{CoK}_r]^{++}} + C_{[\text{CoK}_r \cdots \text{Kr}^*]^{++}})}{dt} = \frac{1}{\tau_{\text{koord}}} \cdot (C_{[\text{CoK}_r]^{++}} + C_{[\text{CoK}_r \cdots \text{Kr}^*]^{++}}) \quad (\text{III.7})$$

Da ein Übergang von Magnetisierung jedoch nur über den langsamen monomolekularen Schritt aus dem Assoziationskomplex heraus erfolgen kann, gilt weiter (Gl.III.3):

$$-\frac{d(C_{[\text{CoK}_r]^{++}} + C_{[\text{CoK}_r \cdots \text{Kr}^*]^{++}})}{dt} = k C_{[\text{CoK}_r \cdots \text{Kr}^*]^{++}} \quad (\text{III.8})$$

Aufgrund des schnellen vorgelagerten Gleichgewichts kann Gleichung (III.4) eingesetzt werden. Ein Vergleich von (III.7) mit (III.8) ergibt nach Umstellung:

$$\frac{1}{\tau_{\text{koord}}} = \frac{k K^0 C_{\text{Kr}}}{1 + K^0 C_{\text{Kr}}} \quad (\text{III.9})$$

Eine Grenzwertbetrachtung ergibt für schwache Assoziation ($1 \gg K^0 C_{\text{Kr}}$) ein bimolekulares Geschwindigkeitsgesetz ($\frac{1}{\tau_{\text{koord}}} = k K^0 C_{\text{Kr}}$), während für starke Assoziation ($1 \ll K^0 C_{\text{Kr}}$) ein monomolekulares Geschwindigkeitsgesetz ($\frac{1}{\tau_{\text{koord}}} = k$) resultiert:

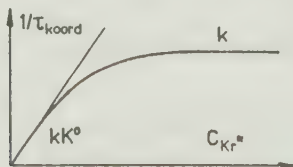


Abb. 28

Zweckmäßigerweise trägt man jedoch $\tau_{\text{koord.}}$ gegen $1/C_{\text{Kr}}$ auf und kann gemäß Gleichung (III.10) aus Steigung und Achsenabschnitt K° und k erhalten.

$$\tau_{\text{koord.}} = \frac{1}{kK^{\circ}} \cdot \frac{1}{C_{\text{Kr}}} + \frac{1}{k} \quad (\text{III.10})$$

Die Gleichgewichtskonzentration des freien Kronenethers $[\text{Kr}^*]$ muß jedoch erst über die Gleichungen (III.4) und (III.5) aus den Einwaagekonzentrationen ermittelt werden:

$$C_{\text{Kr}} = \frac{(A^2 + 4K^{\circ}C^{\circ}_{\text{Kr}})^{1/2} - A}{2K^{\circ}} \quad (\text{III.11})$$

$$\text{mit } A = K^{\circ} (C^{\circ}_{[\text{CoKr}]^{++}} - C^{\circ}_{\text{Kr}}) + 1$$

Mit K° als Parameter kann dann die Konzentrationsabhängigkeit von $1/\tau_{\text{koord.}}$ beschrieben werden. Die Ergebnisse sind in Abb. 29 und Tab. 1 aufgeführt.

$K^{\circ}_{50^{\circ}\text{C}} [\frac{\text{l}}{\text{mol}}]$	$\Delta H^{\circ} [\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}]$	$\Delta S^{\circ} [\frac{\text{J}}{\text{K mol}}]$
$12 \pm 0,5$	-15 ± 5	-26 ± 15

$k_{50^{\circ}\text{C}} [\text{s}^{-1}]$	$\Delta H^{\ddagger} [\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}]$	$\Delta S^{\ddagger} [\frac{\text{J}}{\text{K mol}}]$
7900 ± 500	61 ± 5	18 ± 15

Tab. 1: Thermodynamische und kinetische Parameter für den Ligandenaustausch im Komplex $[\text{Co}([\text{18}]\text{Krone-6})]^{++}$

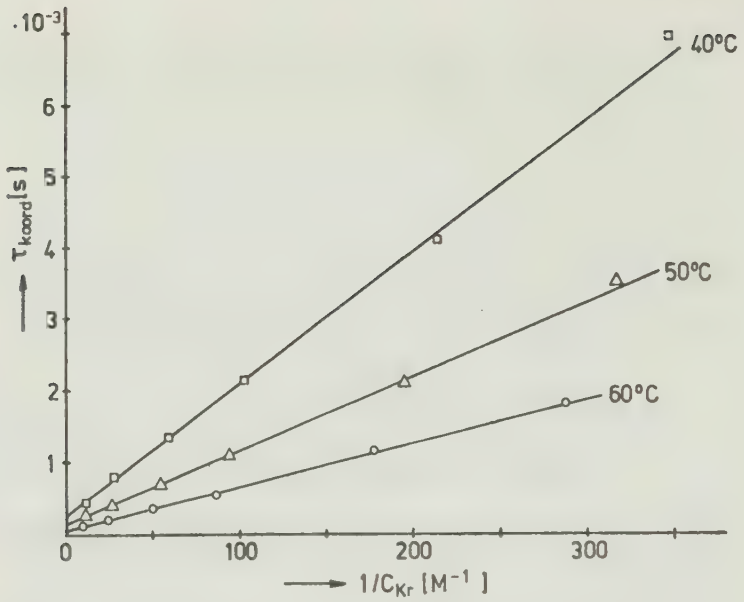


Abb. 29: Lebensdauer τ_{koord} als Funktion der Gleichgewichtskonzentration freien Kronenethers nach (III.10)

III. 1. 3. Ligandenmobilität im Komplex
 $[\text{Co}([18]\text{Krone-6})(\text{CH}_3\text{OH})_3]^{++}$

Für die ^1H -NMR-Signale (drei CH_3 -Methanolsignale und zwei Kronenethersignale, Abb. 15) des Komplexes $[\text{Co}([18]\text{Krone-6})(\text{CH}_3\text{OH})_3]^{++}$ findet man oberhalb von 260 K mit zunehmender Temperatur eine kinetische Verbreiterung. Schließlich wird für Kronenether und Methanol je ein ausgemitteltetes Signal mit einer Koaleszenztemperatur von $T_c = 270\text{ K}$ (bei 100 MHz) gefunden. Der Mechanismus dieses Prozesses kann aus Abb. 30 erschlossen werden. Dort sind die Relaxationsraten $1/T_2'$ für koordinierten Kronenether und koordiniertes Methanol gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragen.

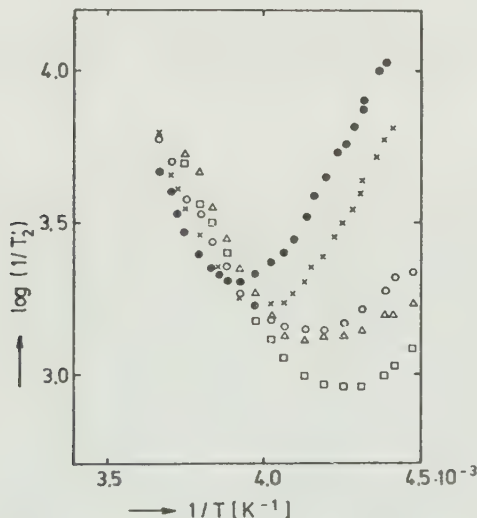
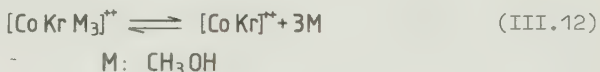


Abb. 30: ^1H -Relaxationsraten $1/T_2'$ als Funktion der absoluten Temperatur für 0,42 M $[\text{Co}([18]\text{Krone-6})(\text{CH}_3\text{OD})_3](\text{ClO}_4)_2$ in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{NO}_2$ (Vol. 9:1)
 ○, △, □ - CH_3OD ; x, ● - $[18]\text{Krone-6}$

Die Größe $1/T_2$ ist durch die Summe von kinetischem Anteil ($1/\tau = k$: pseudomonomolekulare Geschwindigkeitskonstante) und paramagnetischem Beitrag ($1/T_2$: natürlich Linienbreite) zur Gesamtlinienbreite gegeben. Bei den höheren Temperaturen in Abb. 30 ($1/T = 3,7 \cdot 10^3 \text{ K}^{-1}$) ist jedoch der kinetische Verbreiterungsmechanismus dominierend, und $1/T_2$ kann näherungsweise mit $1/\tau = k$ identisch gesetzt werden. Wie man aus Abb. 30 sieht, sind die Geschwindigkeitskonstanten k für die Mobilität des Kronenethers (x, ●) und des Methanolaustausches (o, Δ, □) von ähnlicher Größe. Beide Vorgänge sind also gekoppelt und stellen einen Synchronprozeß dar. Man kann von einer intramolekularen Substitution sprechen, bei der das koordinierte Methanol durch die freien Zähne des koordinierten Kronenethers ersetzt wird:



Für eine nähere Untersuchung dieses Gleichgewichts wird eine Lösung von $[\text{Co}([18]\text{Krone-6})](\text{ClO}_4)_2$ in d_3 -Nitromethan bei Zugabe von wenig d_4 -Methanol herangezogen. Außer den beiden ^1H -Kronenethersignalen des dabei gebildeten Mischkomplexes (Abb. 15) tritt hier noch das Signal des eingesetzten $[\text{Co}([18]\text{Krone-6})]^{**}$ -Komplexes auf. Es liegt hier also ein sogenannter 3-Spin-Fall vor, aus dem kinetische Parameter durch Spektrensimulation zu erhalten sind (Abb. 31).

Abb. 32 zeigt die Austauschmatrix für das Spektrum bei 262 K. Während die Elemente der Hauptdiagonalen die reziproken Verweildauern $1/\tau_i$ der Magnetisierungen in den einzelnen Positionen darstellen, geben die "Off-Diagonalelemente" Auskunft über die Richtung des Magnetisierungstransfers $1/\tau_{ij}$. Dabei zeigt sich, daß die Positionen B und C keine Magnetisierung untereinander austauschen ($1/\tau_{BC} = 0$), sondern nur mit Position A. So wird die Magnetisierung A je zur Hälfte nach B

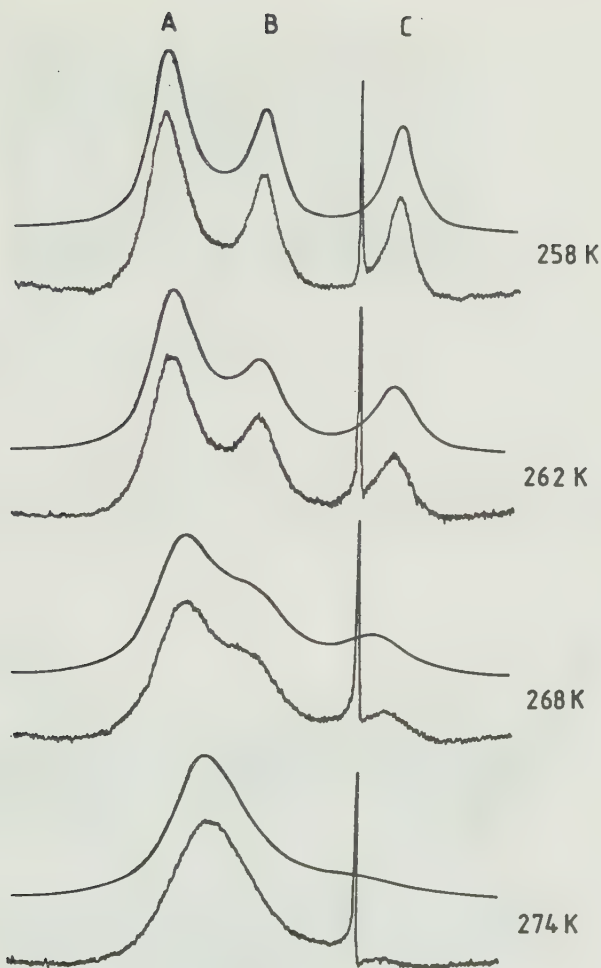


Abb. 31: 100 MHz ^1H -NMR-Spektren bei 4 Temperaturen
 von: 0,16 M $[\text{Co}([18]\text{Krone-6})](\text{ClO}_4)_2$
 0,29 M CD_3OD in CD_3NO_2

${}_{-A}4090$	${}_{BA}4800$	${}_{CA}4800$
${}_{AB}2045$	${}_{-B}4800$	${}_{CB}0$
${}_{AC}2045$	${}_{BC}0$	${}_{-C}4800$

Abb. 32: Austauschmatrix für das Spektrum 2
aus Abb. 31 (262 K)

und C, und umgekehrt B und C in A überführt. Das heißt, daß ein Isomerisierungsprozeß bezüglich der beiden Kronenether-CH₂-Protonen nur über einen Solvataustausch abläuft:

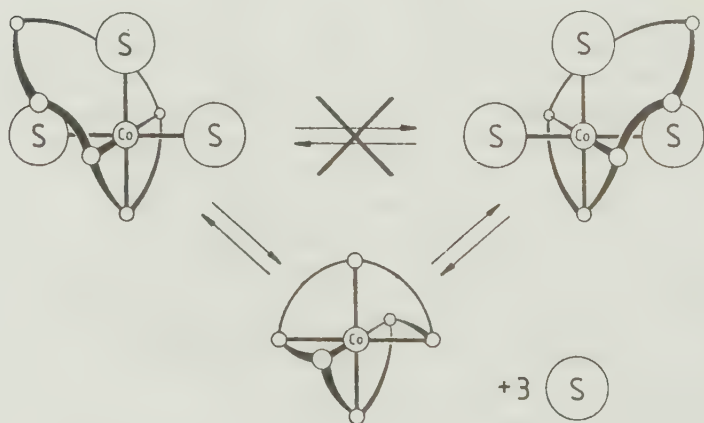
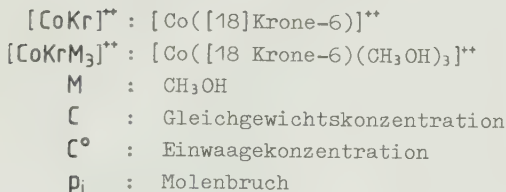


Abb. 33: Symbolische Darstellung der Ligandenmobilität
im Komplex $[\text{Co}([18]\text{Krone-6})(\text{CH}_3\text{OH})_3]^{2+}$

Die durch Spektrensimulation gefundenen $1/\tau_B$ - bzw. $1/\tau_C$ -Werte geben unmittelbar die monomolekulare Geschwindigkeitskonstante k für den intramolekularen Substitutionsprozeß an. Über die Molenbrüche p_A , p_B und p_C kann gemäß Gleichung (III.13) die Gleichgewichtskonstante K für das Gleichgewicht (III.12) ermittelt werden.

$$K = \frac{C_{[CoKr]^{**}} \cdot C_M^3}{C_{[CoKrM_3]^{**}}} = \frac{p_A}{p_B + p_C} (C_M^0 - 3(p_B + p_C) C_{[CoKr]^{**}}^0)^3 \quad (\text{III.13})$$



$k_{0^\circ C} [s^{-1}]$	$\Delta H^\ddagger [\frac{kJ}{mol}]$	$\Delta S^\ddagger [\frac{J}{K mol}]$
$12,9 \pm 15 \cdot 10^3$	52 ± 5	25 ± 18

$K_{0^\circ C} [(\frac{mol}{l})^3]$	$\Delta H^0 [\frac{kJ}{mol}]$	$\Delta S^0 [\frac{J}{K mol}]$
$1,1 \pm 0,2 \cdot 10^{-3}$	105 ± 12	330 ± 40

Tab. 2: Kinetische und thermodynamische Parameter für das Gleichgewicht: $[CoKrM_3]^{**} \rightleftharpoons [CoKr]^{**} + 3 M$
 Kr : $[18]Krone-6$ M : CH_3OH

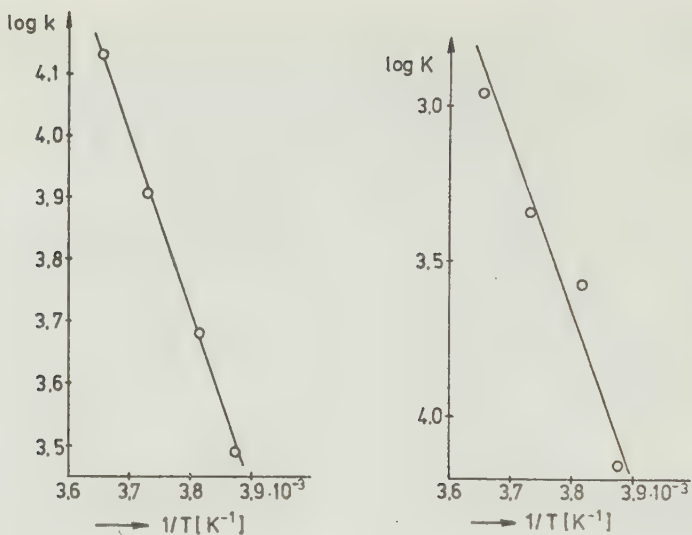


Abb. 34: Geschwindigkeitskonstante k bzw. Gleichgewichtskonstante K als Funktion der absoluten Temperatur für das Gleichgewicht: $[\text{CoKrM}_3]^{**} \rightleftharpoons [\text{CoKr}]^{**} + 3 \text{ M}$

III. 1. 4. Kronenetherfluktuation im Komplex
 $[\text{Co}([\text{18}] \text{Krone-6})(\text{CH}_3\text{OH})_3]^{++}$

Durch Verwendung von d_2 -Dichlormethan als Lösungsmittel ist es möglich, wesentlich tiefere Temperaturen zu erreichen als bei den Nitromethanlösungen. So kann unterhalb 190 K die Ligandenfluktuation eingefroren werden. Die dabei erhaltenen 12 ^1H -Kronenethersignale (Abb. 18) zeigen zwischen 180 und 190 K eine kinetische Verbreiterung. Aufgrund von Signalüberlappung und Überschneidungen mit Hauptbandensignalen (Seitenbande ist eigentliches Meßsignal) ist nur bei einigen Signalen eine Bestimmung der Halbwertsbreite möglich (Abb. 35). Es zeigen sich unterhalb 180 K ($1/T > 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) wegen der verschiedenen Entfernungen zum

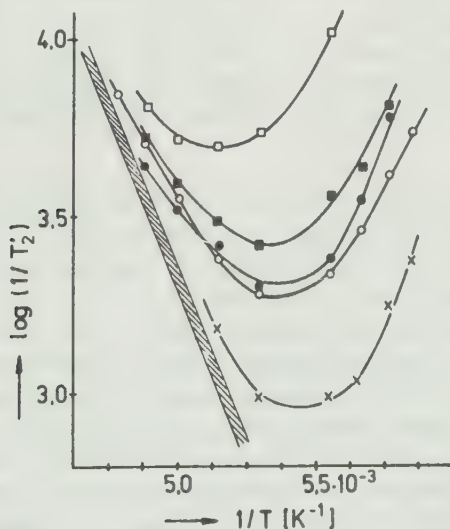


Abb. 35: ^1H -Relaxationsrate $1/T_2'$ für koordinierten Kronenether (Signale: 10 $\circ$, 3 $\bullet$, 6 $\times$, 11 $\square$, 12 $\blacksquare$ von links in Abb. 18) als Funktion der absoluten Temperatur

paramagnetischen Zentrum entsprechend unterschiedliche paramagnetische Verbreiterungen der Signale. Mit zunehmender Temperatur ($1/T < 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) tritt jedoch der kinetische Beitrag zur Linienbreite in den Vordergrund und man erhält für alle Signale eine ähnliche Temperaturabhängigkeit. Damit bestätigt sich der in Abschnitt III.1.1. gefundene Rotationsprozeß des koordinierten Kronenethers, wonach alle Protonenpositionen mit der gleichen Geschwindigkeitskonstanten Magnetisierung austauschen. Unter Berücksichtigung der Komplexkonfiguration a (Abb. 20) wird ein Rotationsmechanismus wie in Abb. 36 vorgeschlagen. Hierbei tritt intermediär eine Kronenetheranordnung auf, bei der die nichtkoordinierende Ringhälfte verkürzt und somit näher an das Kobaltzentrum herangezogen wird. Da die Solvatmoleküle aus sterischen Gründen diese Anordnung erschweren, sollte deren Variation zu einer Änderung der Geschwindigkeitskonstanten für den Rotationsprozeß führen. Dies bestätigt sich bei der Verwendung des voluminöseren d_6 -Ethanol, wo eine deutlich geringere kinetische Linienverbreiterung für den koordinierten Kronenether auftritt als beim Einsatz von d_4 -Methanol (Abb. 37).

Die Ermittlung exakter kinetischer Parameter war für diesen Prozeß nicht möglich. Das liegt zum Teil an den extrem tiefen Temperaturen, vor allem aber an den überlappenden Signalen. Ein Hochfeldgerät mit großem Sweepbereich würde hier einen entscheidenden Vorteil bringen. Die für die Meßprobleme zu geringe Feldstärke verhindert außerdem eine exakte Trennung von kinetischer und paramagnetischer Verbreiterung, aufgrund eines zu geringen Temperaturbereichs. Deshalb stellen die in Abb. 35 gezeigten natürlichen Linienbreiten nicht den reinen Paramagnetismus dar, sondern beinhalten zusätzlich eine kinetische Verbreiterung von Konformationsumwandlungen (Aufhebung der C_s -Symmetrie), sodaß eine Anwendung der Extrapolationsmethode nicht durchführbar ist.

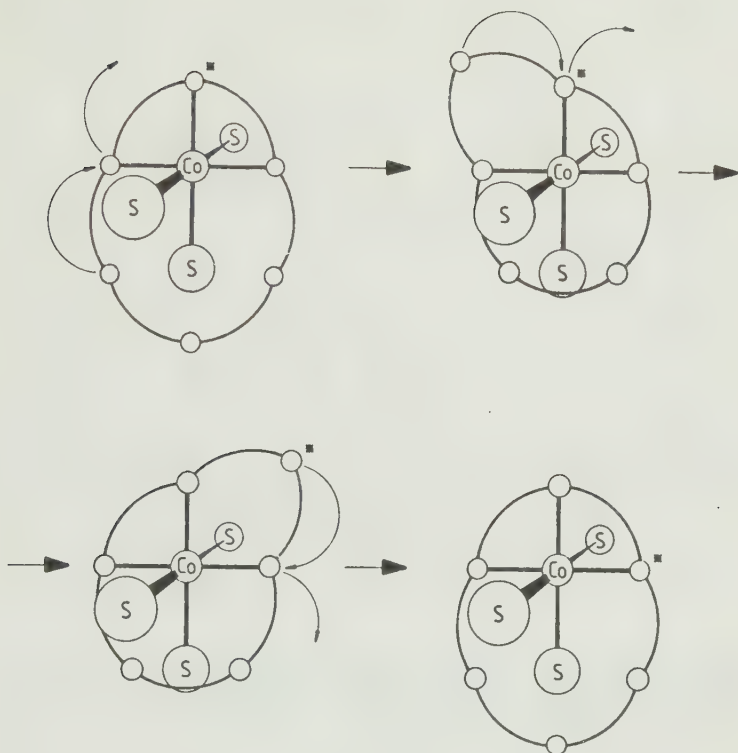


Abb. 36: Rotationsmechanismus für den koordinierten Kronenether im Komplex $[\text{Co}([18]\text{Krone-6})(\text{CH}_3\text{OH})_3]^{**}$

Für das linke Kronenethersignal in Abb. 18 ist jedoch eine relativ genaue Auftragung der Linienbreite möglich (Abb. 37). Bei ca. 195 K ($1/T = 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) repräsentiert die Linienbreite praktisch ausschließlich die Kinetik des Rotationsprozesses und es kann bei dieser Temperatur eine Geschwindigkeitskonstante angegeben werden.

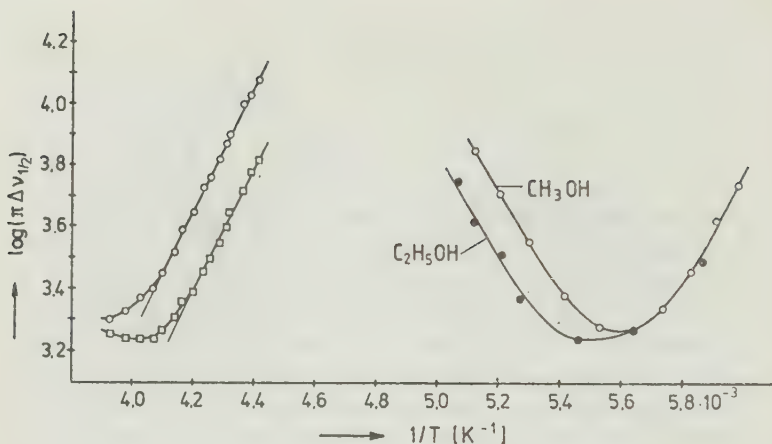


Abb. 37: ^1H -Relaxationsrate $1/T_2'$ für koordinierten Kronen-
ether als Funktion der absoluten Temperatur
 $1/T < 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$: ausgemittelte Signale
 $1/T > 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$: Signal 1 der 12-fach Aufspaltung

Für eine Abschätzung der Aktivierungsenthalpie wird der Bereich der kinetischen Mittelung herangezogen (Abb. 37). Hier gilt näherungsweise:

$$\Delta v_{1/2} = \frac{1}{T_2 \pi} + 4\pi \tau \sum p_i \Delta_i^2 \quad (\text{III.14})$$

$$\text{mit } \frac{1}{\tau} = \sum \frac{1}{\tau_i}$$

$\Delta v_{1/2}$: Halbwertsbreite des ausgemittelten Signals

$1/T_2 \pi$: natürliche Linienbreite (gemittelt)

Δ_i : chemische Verschiebung des i -ten am Austausch beteiligten Atoms bezogen auf den Schwerpunkt

τ_i : Lebensdauer des i -ten Atoms

Jedes der beiden ausgemittelten Signale spaltet in 6 gleich große Signale ($p_i = 1/6$) gleicher Lebensdauer ($1/\tau_i = 1/\tau_j \dots$) auf. Deshalb folgt:

$$\sum p_i \Delta_i^2 = \frac{1}{6} \sum \Delta_i^2$$

$$\frac{1}{\tau} = \sum \frac{1}{\tau_i} = \frac{6}{\tau_i}$$

Nach Einsetzen in (III.14) und Umstellen erhält man:

$$\frac{1}{\tau_i} = \frac{\frac{4}{36} \pi^2 \sum \Delta_i^2}{\pi \Delta \nu_{1/2} - \frac{1}{\tau_2}} \quad (\text{III.15})$$

Für die Berechnung der Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ ist die Differenz ($\log 1/\tau_1 - \log 1/\tau_2$) nötig. Außerdem kann $\sum \Delta_i^2$ für kleine ΔT (≈ 10 K) näherungsweise als temperaturunabhängig betrachtet werden (Abb. 19). Bei Vernachlässigung der paramagnetischen Linienbreite folgt dann:

$$\log \frac{1}{\tau_1} - \log \frac{1}{\tau_2} = \log (\pi \Delta \nu_{1/2})_2 - \log (\pi \Delta \nu_{1/2})_1 \quad (\text{III.16})$$

Somit kann aus der Temperaturabhängigkeit der Linienbreite im Bereich der kinetischen Mittelung unmittelbar der Betrag der Aktivierungsenthalpie entnommen werden (Abb. 37).

$k_{-80^\circ\text{C}} [\text{s}^{-1}]$	$\Delta H^\ddagger [\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}]$
5600 ± 500	36 ± 8

III. 2. Untersuchungen am System Co(II)/[15]Krone-5

III. 2. 1. Stöchiometrie und Struktur

Bei Verwendung des potentiell 5-zähligen Kronenethers [15]Krone-5 eröffnet sich die Möglichkeit, gezielt Co(II)-Mischkomplexe des Kronenethers mit Solvatmolekülen zu studieren. So kann man Informationen über die Wechselwirkung zwischen hydrophobierendem Liganden und Solvatmolekülen erhalten. Über dieses Problem liegen bereits einige Ergebnisse vor (33). Um jedoch eindeutige Aussagen über Stöchiometrie und Struktur machen zu können, muß zunächst der Komplex dargestellt werden. Der in Lösung erhaltene Komplex $[\text{Co}([15]\text{Krone-5})(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{ClO}_4)_2$ kann durch inerte Lösungsmittel ausgefällt werden. In nichtkoordinierenden Lösungsmitteln wie d_3 -Nitromethan kann dann ein ^1H -NMR-Spektrum wie in Abb. 38 erhalten werden. Die Stöchiometrie des Komplexes ergibt sich aus dem Integrationsverhältnis des tiefelfeldverschobenen Kronenethersignals und des hochfeldverschobenen CH_3 -Methanolsignals.

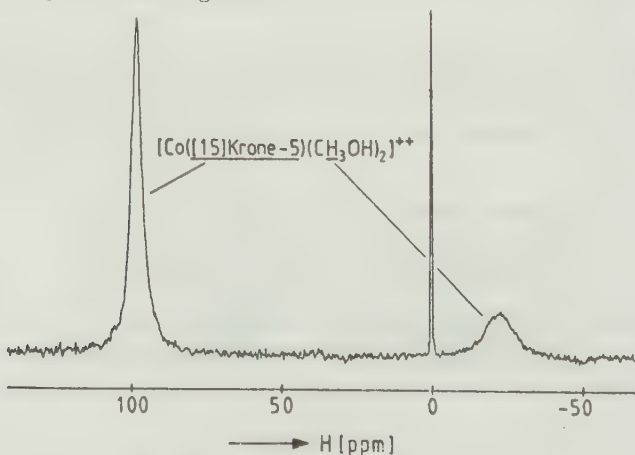


Abb. 38: 100 MHz ^1H -NMR-Spektrum bei 294 K von $\text{Co}([15]\text{Krone-5})(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{ClO}_4)_2$ in CD_3NO_2

Auch hier liegt eine in der NMR-Zeitskala fluktuierende Kronenetherstruktur vor. Da in diesem Fall auch die CH_2 -Protonen des Kronenethers äquivalent sind (vgl. Kap. III. 1.1./[Co([18]Krone-6)(CH_3OH) $_3$] $^{++}$ -Komplex), muß die ausgemittelte Ringebene eine Spiegelebene darstellen. Für die beiden koordinierten Methanalmoleküle kommt deshalb nur eine Transanordnung in Frage. Eine Röntgenstrukturanalyse von J. J. Lagowski am analogen [Ni([15]Krone-5)($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) $_2$] $^{++}$ -Komplex kommt zum gleichen Ergebnis (32)(Abb. 39).

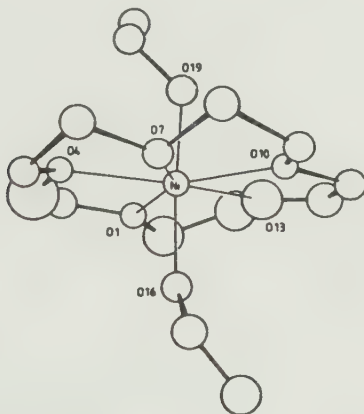


Abb. 39: Strukturelle Darstellung des Komplexes [Ni([15]Krone-5)($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) $_2$] $^{++}$ aus einer Röntgenstrukturanalyse

Das Vorliegen einer Spiegelebene kann durch die ^1H -NMR-Spektren von gemischten Komplexen bestätigt werden. Gibt man zu einer Lösung von [Co([15]Krone-5)(CH_3OH) $_2$](ClO_4) $_2$ in d_3 -Nitromethan etwas DMF, so entstehen zusätzlich die Komplexe [Co([15]Krone-5)(CH_3OH)(DMF)] $^{++}$ und [Co([15]Krone-5)(DMF) $_2$] $^{++}$. Während der Bis-DMF-Komplex ebenfalls nur ein Kronenethersignal zeigt, wird im gemisch-

ten Komplex die Spiegelebene aufgehoben, sodaß zwei Sätze von Kronenetherprotonen entstehen und somit eine Aufspaltung des Signals vorliegt (Abb. 40, 41).

Ein 5-zähliger Ligand am Co(II)-Ion wirft die Frage auf, ob es eventuell möglich wäre, dem Zentralion eine 5-fach-Koordination aufzuzwingen. Bei Erwärmung des $[\text{Co}(\text{[15]Krone-5})(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{++}$ -Komplexes unter Hochvakuum wird Gasentwicklung beobachtet, da koordiniertes Methanol abgespalten wird, wie das ^1H -NMR-Spektrum zeigt.

Damit ist jedoch eine 5-fach-Koordination am Co(II)-Ion noch nicht sichergestellt. Es muß die Möglichkeit einer Perchloratkoordination in Betracht gezogen werden. Eine Beantwortung dieser Frage kann durch Leitfähigkeitsmessungen erfolgen. Dazu werden zunächst die spezifischen Leitfähigkeiten vom

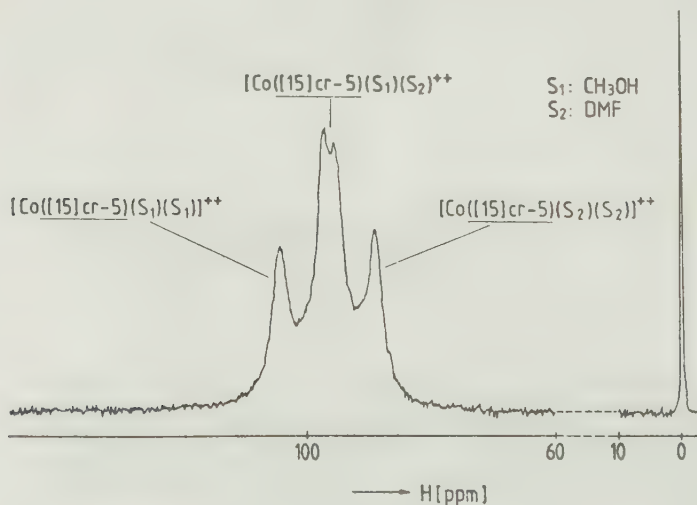


Abb. 40: 100 MHz ^1H -NMR-Spektrum bei 265 K von $[\text{Co}(\text{[15]Krone-5})(\text{S})_2]^{++}$ in CD_3NO_2

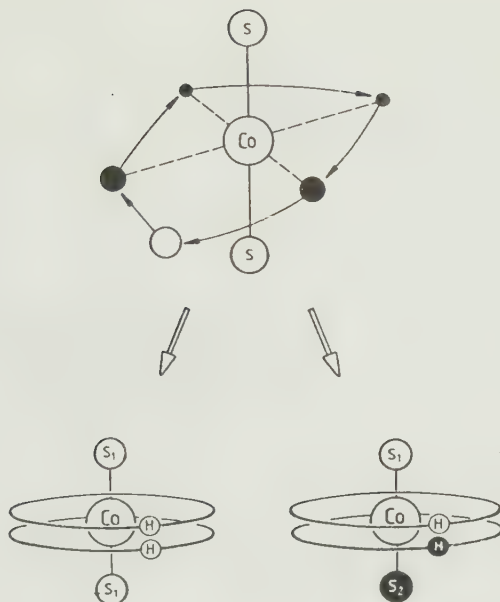


Abb. 41: Schematische Darstellung des Protonenausmittlungsprozesses im Komplex $[\text{Co}([15]\text{Krone-5})(\text{S})_2]^{++}$

einwertigen Natriumperchlorat (NaClO_4) und vom zweiwertigen $[\text{Co}([18]\text{Krone-6})](\text{ClO}_4)_2$ in Nitromethan gemessen, wobei Natriumperchlorat durch Zugabe von [15]Krone-5 in Lösung gebracht wird. Der solvatfreie Kobalt-[15]Krone-5-Komplex zeigt eine ähnliche spezifische Leitfähigkeit wie das einwertige Natriumperchlorat. Es liegt also eine Perchloratkoordination und somit der einwertige Komplex $[\text{Co}([15]\text{Krone-5})(\text{ClO}_4)]^+$ vor. Wie Abb. 42 zeigt, wird durch Zugabe von Methanol anfänglich die spezifische Leitfähigkeit stark erhöht, was der Verdrängung des koordinierten ClO_4^- -Anions entspricht. Der Angriff eines weiteren Methanol-

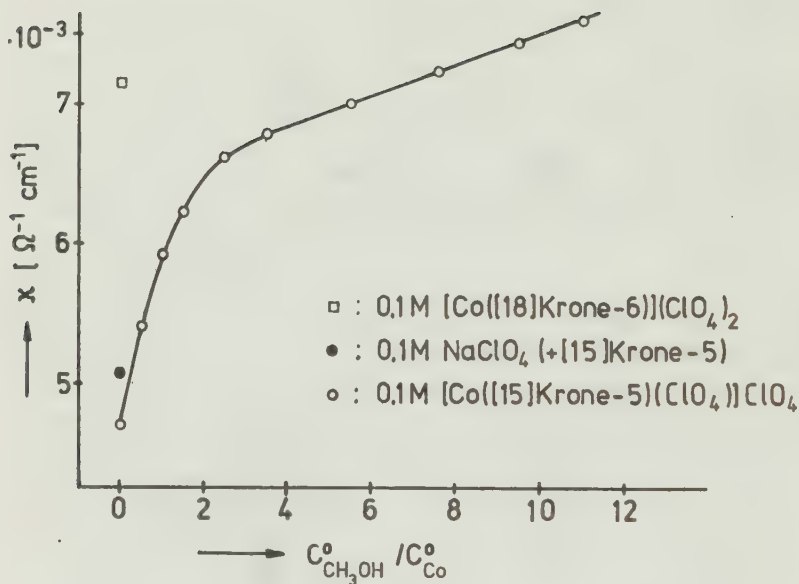


Abb. 42: Spezifische Leitfähigkeit κ als Funktion der Methanolzugabe zum Komplex $[\text{Co}([15]\text{Krone-5})(\text{ClO}_4)]^+$

moleküls stellt hierzu eine Konkurrenz- und Folgereaktion dar, ein Prozeß der bei einem Verhältnis von $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Co} = 3$ abgeschlossen ist. Der bei weiterer Methanolzugabe folgende langsame Anstieg der spezifischen Leitfähigkeit entspricht größtenteils einer Verdrängung des Perchlorations aus der zweiten Koordinationshülle.

Die Interpretationen der Leitfähigkeitsmessungen werden durch ^1H -NMR-Messungen bestätigt. In Abb. 43 zeigt das Spektrum a den methanolfreien Komplex $[\text{Co}([15]\text{Krone-5})(\text{ClO}_4)]^+$ während in Spektrum d nach Zugabe von Methanol ($C_{\text{CH}_3\text{OH}}/C_{\text{Co}} = 2$) der Komplex $\text{trans-}[\text{Co}([15]\text{Krone-5})(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{++}$ erhalten wird.

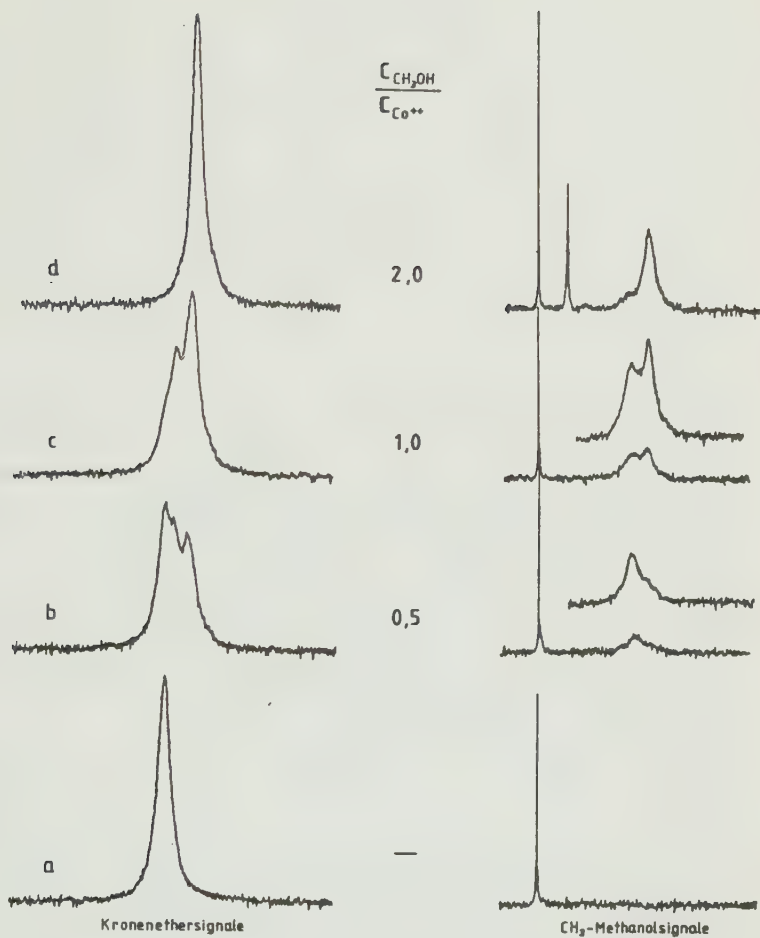
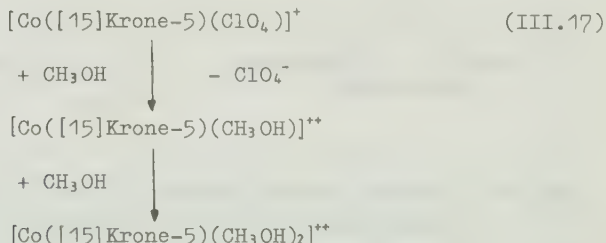


Abb. 43: 100 MHz ^1H -NMR-Spektren bei 243 K vom Komplex $[\text{Co}([15]\text{Krone-5})(\text{ClO}_4)]^+$ in CD_3NO_2 als Funktion der Methanolzugabe

Die Spektren b und c zeigen kleinere Methanolzugaben. Hieraus geht hervor, daß sich der methanolfreie Komplex nicht unmittelbar in den Di-Methanol-Komplex umwandelt, sondern intermediär ein dritter Komplex gebildet wird. Dies zeigt sich durch das Auftreten je eines zusätzlichen Kronenether- und CH_3 -Methanolsignals. In Spektrum d tritt bei 9 ppm relativ zu Nitromethan hochfeldverschoben, ein weiteres Signal auf, das von unkoordiniertem Methanol herrührt. Das koordinierte Methanol des intermediären Komplexes ist noch immer in Form einer Schulter vorhanden. Erst bei weiterer Zugabe von überschüssigem Methanol verschwindet diese Schulter vollständig.

Als weitere Untersuchungsmethode wurde die Elektronenanregungsspektroskopie herangezogen. In Abb. 44 sind die Spektren für den methanolfreien Komplex und bei Zugabe von Methanol ($C_{\text{CH}_3\text{OH}}/C_{\text{Co}}=2$) gezeigt. Das Spektrum des methanolfreien Komplexes zeigt eine zu den bisherigen oktaedrischen bzw. verzerrt oktaedrischen Komplexen extrem unterschiedliche Bandenstruktur. Dies deutet auf ein äußerst stark verzerrtes Oktaeder hin, oder es könnte sogar eine vollkommen andere Geometrie des Komplexes vorliegen (34,35). Möglich wäre eine Fünffachkoordination in Form einer trigonalen Bipyramide oder einer quadratischen Pyramide.

Für die Befunde bei Methanolzugabe zu $[\text{Co}([15]\text{Krone-5})(\text{ClO}_4)]^+$ erscheint folgendes Schema plausibel:



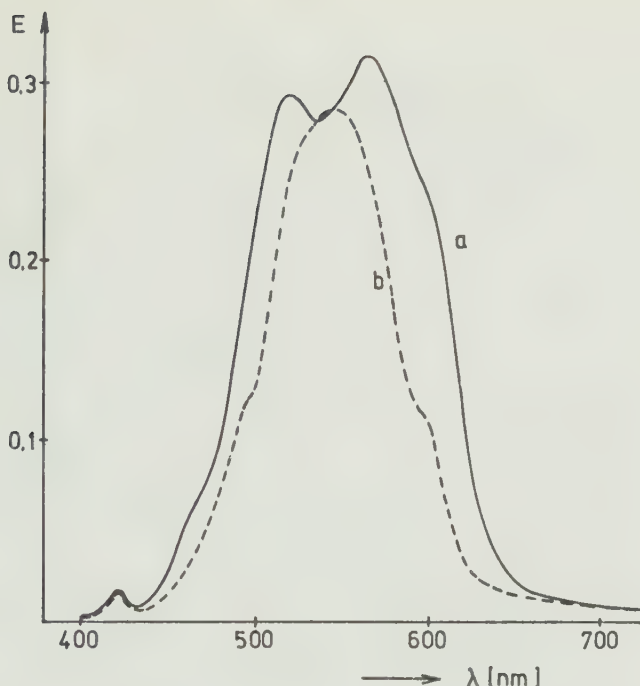
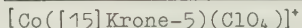


Abb. 44: Extinktion E als Funktion der Wellenlänge λ
(Schichtdicke: 0,2 cm)

- a) 0,18 M $[\text{Co}(\text{[15]Krone-5})(\text{ClO}_4)]^+$ in CH_3NO_2
 b) + CH_3OH ($C_{\text{CH}_3\text{OH}}/C_{\text{Co}} = 2$)

Die Tatsache einer Perchloratkoordination erscheint dabei äußerst verblüffend, denn die negative Ladung am ClO_4^- -Ion ist über 4 Sauerstoffatome delokalisiert, sodaß praktisch keine Donoreigenschaften vorliegen (36). Die alleinige Koordination des 5-zähligen Liganden [15]Krone-5 am Co(II) -Ion scheint jedoch energetisch sehr ungünstig zu sein, was dann bevorzugt zu einer Perchloratkoordination führt.

III. 2. 2. Kronenetheraustausch am Komplex



Die Untersuchung des Kronenetheraustausches kann auf die gleiche Weise durchgeführt werden, wie sie in Kap. III.1.2. beschrieben wurde. Bei Zugabe von Kronenether zu einer Lösung von $[Co([15]Krone-5)(ClO_4)]ClO_4$ in d_3 -Nitromethan tritt jedoch außer einem Signal für freien Liganden bei Raumtemperatur noch ein weiteres Kronenethersignal in Form einer Schulter auf. Dieses könnte von einem zweiten koordinierten Kronenether herrühren, der das Perchloration substituiert. Zusätzlich wird für die Linienbreite des koordinierten Kronenethers eine anomal geringe Temperaturabhängigkeit gefunden. Die Werte liegen im Bereich von 25 kJ/mol, also nur unwesentlich höher als man für diffusionskontrollierte Reaktionen erwarten würde (37). Bei einer Verlangsamung der Kinetik münden die $1/T_2'$ -Werte nicht in die rein paramagnetische Verbreiterung ein, die direkt am stöchiometrischen Komplex erhalten werden kann. Es liegt somit ein zweiter dynamischer Prozeß vor. In einem Temperaturbereich in dem sich das Signal des koordinierten Kronenethers mit steigender Temperatur verbreitert (langsamer Fall), nimmt der Linienbeitrag des anderen Prozesses ab (schneller Fall). Bei sehr hohen Temperaturen ($T > 340$ K) ist dieser Vorgang kinetisch so weitgehend ausgemittelt, daß sein Anteil an der Linienbreite vernachlässigbar ist.

Es läßt sich eine reziproke Verweildauer $1/\tau$ bestimmen, deren Abhängigkeit von der $[15]Krone-5$ -Einwaagekonzentration den gleichen Austauschmechanismus nahe legt, wie er beim Ligandenaustausch am Komplex $[Co([18]Krone-6)]^{++}$ beobachtet werden kann. Durch eine Auftragung gemäß Gl.(III.10) kann analog Kap. III.1.2. die Gleichgewichtskonstante K für das vorgelagerte Assoziationsgleichgewicht und die monomolekulare Geschwindigkeitskonstante k für den Ligandenaustausch bestimmt werden (Abb. 45).

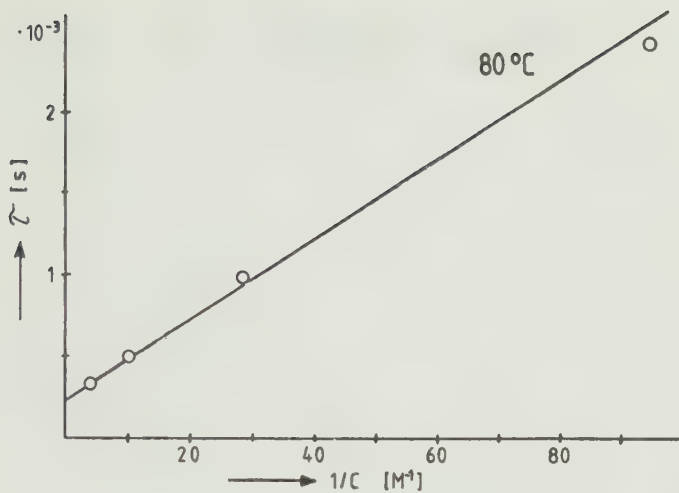
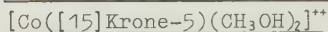


Abb. 45: Lebensdauer $\tau_{\text{koord.}}$ als Funktion der Gleichgewichtskonzentration freien Kronenethers nach (III.10)

Für K° und k ergeben sich bei 80 °C:

$$K^{\circ} : 8,3 \pm 0,8 \text{ M}^{-1} ; \quad k : 4700 \pm 400 \text{ s}^{-1}$$

III. 2. 3. Kronenetheraustausch am Komplex



Für die Untersuchung der reziproken Verweildauer $1/\tau_{\text{koord.}}$ in Abhängigkeit von der freien Kronenetherkonzentration wurden zunächst Lösungen von $[Co([15]Krone-5)(CH_3OH)_2](ClO_4)_2$ in d_3 -Nitromethan herangezogen. Um in diesem System für genaue Auswertungen brauchbare Linienbreiten zu erhalten, müssen wesentlich höhere Temperaturen gewählt werden als bei den bisher untersuchten Komplexen. Hier liegt, bedingt durch den Siedepunkt von Nitromethan ($100^\circ C$) die obere Grenze des Meßbereichs bei ca. $90^\circ C$. Eine weitere Temperatursteigerung kann nur durch Einschmelzen der Lösung in dickwandige Probenröhrchen bewerkstelligt werden.

Bevor mit Hilfe des aufwendigen Einschmelzverfahrens die Temperaturabhängigkeit gemessen werden konnte, interessierte zunächst das Verhalten der Kronenetheraustauschkinetik bei Variation der Konzentrationen. Man erhält mit Erhöhung der Kronenetherkonzentration wie erwartet eine Zunahme der pseudomonomolekularen Geschwindigkeitskonstanten k' (Abb.46).

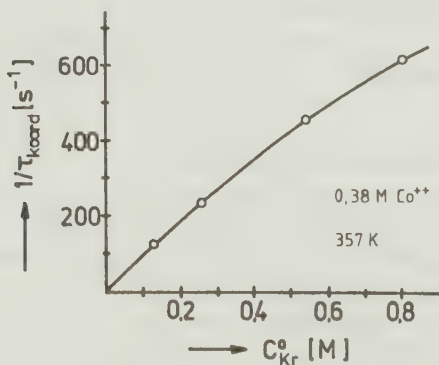


Abb. 46: Reziproke Verweildauer $1/\tau_{\text{koord.}}$ als Funktion der freien Kronenetherkonzentration

Erhöht man jedoch die Komplexkonzentration, so tritt bei konstanter Kronenetherkonzentration eine starke Verlangsamung des Austausches ein. Ebenso vermindert eine Zugabe von Methanol die reziproke Verweildauer für koordinierten Kronenether (Abb. 47).

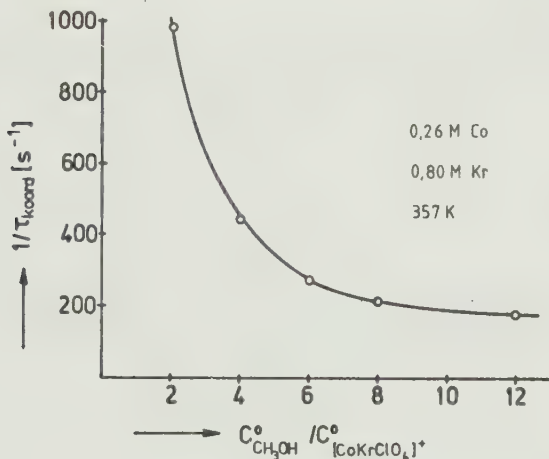


Abb. 47: Reziproke Verweildauer $1/\tau_{\text{koord}}$ als Funktion der Methanolzugabe ($C_{\text{CH}_3\text{OH}}^\circ / C_{[\text{CoKr}(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6)]^\circ}^\circ$)

An dieser Stelle muß auf Abb. 43 in Kap. III.2.1. hingewiesen werden. Dort zeigt das ¹H-NMR-Spektrum d trotz eines Konzentrationsverhältnisses $C_{\text{CH}_3\text{OH}}^\circ / C_{[\text{CoKr}(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6)]^\circ}^\circ = 2$ nicht den reinen $[\text{Co}([15]\text{Krone-5})(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{2+}$ -Komplex. Aus dem Auftreten von freiem Methanol kann geschlossen werden, daß die Bildung des Di-Methanol-Komplexes aus dem methanolfreien Komplex heraus nicht quantitativ erfolgt. Die beobachtete Verlangsamung des Kronenetheraustausches mit zunehmender Methanolkonzentration (Abb. 47) kann somit durch die Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten des langsameren

Di-Methanol-Komplexes erklärt werden. Die Einstellung eines Sättigungswertes für $1/\tau_{\text{koord}}$ bei einem Konzentrationsverhältnis von $C_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 / C_{[\text{CoKr}(\text{ClO}_4)]^+}^0 > 10$ (Abb. 47) ergibt sich dann aus einer nahezu vollständigen Bildung von $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{++}$.

Bei einer quantitativen Bildung des Komplexes müßte mit einem so großen Überschuß an Methanol gearbeitet werden, daß die Bildung von $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6]^{++}$ -Komplex die Folge wäre. Dann würde nicht nur Kronenether gegen Kronenether, sondern auch Kronenether gegen Methanol austauschen.

So wurde bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit ein Kompromiß geschlossen und ein Konzentrationsverhältnis von $C_{\text{CH}_3\text{OH}} / C_{[\text{CoKr}(\text{ClO}_4)]^+} = 10$ gewählt. Unter dieser Bedingung ist eine annähernd quantitative Bildung des Di-Methanol-Komplexes gewährleistet, ohne daß in einem störenden Maße der reine Methanolkomplex $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6]^{++}$ auftritt.

Für die Verfolgung des äußerst langsamen Ligandenaustausches sind Temperaturen bis zu 150°C nötig, was nur im abgeschmolzenen Probenröhrchen zu realisieren ist. In Abb. 48 ist die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate $1/\tau_{\text{koord}}$ für drei verschiedene Kronenetherkonzentrationen dargestellt.

Es kann in diesem Fall durch eine Auftragung der Verweildauer τ_{koord} gegen die reziproke freie Kronenetherkonzentration $1/C_{\text{Kr}}$ keine lineare Beziehung gemäß Gl. (III.10) erhalten werden. Der Grund dafür ist in dem komplexen System zu suchen, das hier vorliegt. Es darf in diesem Gemisch von Methanol, Kronenether und Co(II) -Komplex nicht allein die Wechselwirkung von freiem Kronenether und Komplex betrachtet werden. Von großer Bedeutung sind die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Methanol und freiem Kronenether bzw. zwischen Methanol und Komplex. Da diese im Modell der Assoziationskomplexbildung (Kap. III.1.2.) nicht berücksichtigt sind, müßten zusätzliche Gleichgewichte herangezogen werden.

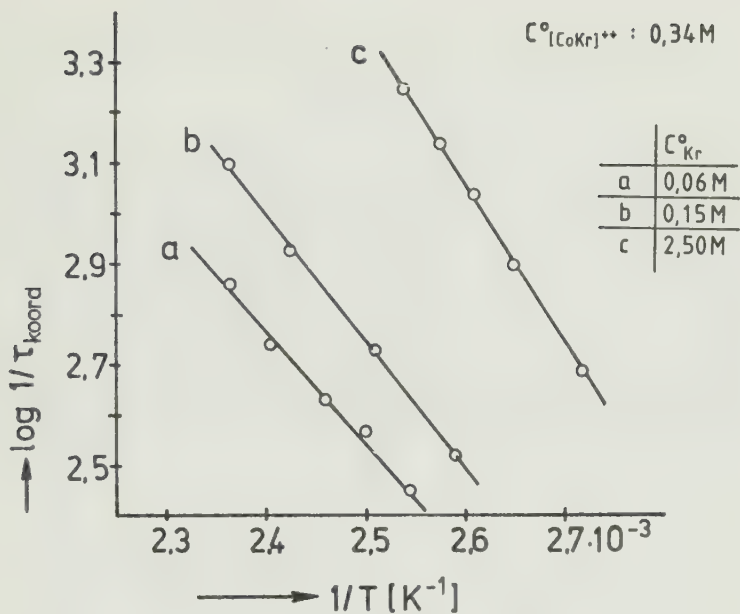


Abb. 48: Reziproke Verweildauer $1/\tau_{\text{koord.}}$ für koordinierten Kronenether als Funktion der absoluten Temperatur bei verschiedenen freien Kronenetherkonzentrationen

III. 3. Untersuchungen am System Co(II)/[12]Krone-4

III. 3. 1. Stöchiometrie und Struktur

Der Kronenether [12]Krone-4 stellt in der untersuchten Reihe den kleinsten Vertreter dar. Hier erhebt sich deshalb unter anderem auch die Frage, ob ein oder mehrere Kronenethermoleküle notwendig sind um das Co(II)-Ion vollständig zu hydrophobieren. Das ^1H -NMR-Spektrum in d_3 -Nitromethan (Abb. 49) liefert lediglich zwei flächengleiche Signale, woraus auf eine fluktuierende Struktur in der Zeitskala der NMR-Spektroskopie geschlossen werden kann. Die Integration bei Zugabe von überschüssigem Kronenether liefert die Stöchiometrie $[\text{Co}([12]\text{Krone-4})_2]^{**}$ (38).

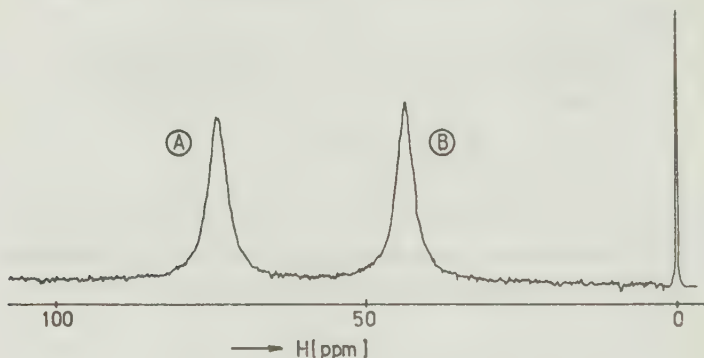


Abb. 49: 100 MHz ^1H -NMR-Spektrum bei 265 K
von $[\text{Co}([12]\text{Krone-4})_2] (\text{ClO}_4)_2$ in CD_3NO_2

Zusätzlich wurden ^{13}C -Spektren aufgenommen. Es wird nur ein einziges ^{13}C -NMR-Signal mit einer Hochfeldverschiebung relativ zum Nitromethan erhalten (Abb. 50). Die beiden Signale im ^1H -NMR-Spektrum sind somit nicht unterschiedlich gebundenen Kronenethermolekülen zuzuordnen. Die beiden Liganden sind im zeitlichen Mittel identisch am zentralen Co(II)-Ion

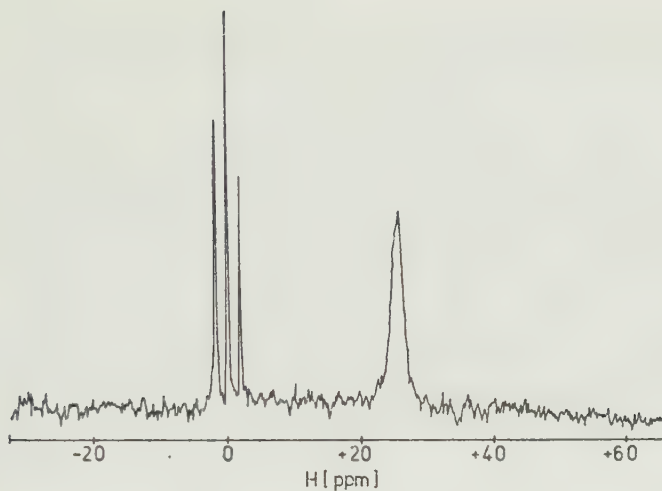


Abb. 50: 25 MHz ^{13}C -NMR-Spektrum bei 294 K von
 0,1 M $[\text{Co}([12]\text{Krone-4})_2](\text{ClO}_4)_2$
 in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{NO}_2$ (Volumenverhältnis 4:1)

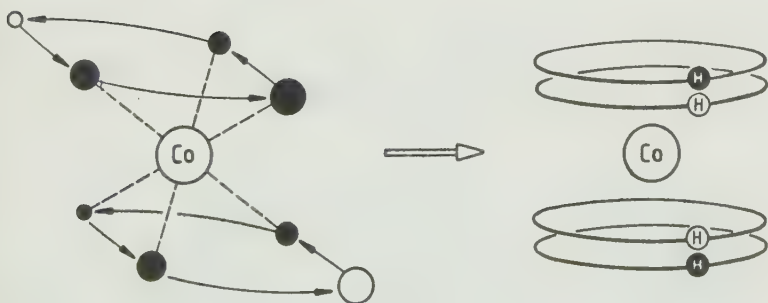


Abb. 51: Schematische Darstellung des Protonenausmittlungs-
 prozesses im Komplex $[\text{Co}([12]\text{Krone-4})_2]^{2+}$

koordiniert, was nur durch eine Sandwich-Struktur verwirklicht werden kann. Aufgrund einer daraus resultierenden Spiegelung der beiden Kronenethermoleküle ergeben sich somit "innere" und "äußere" Protonen (Abb. 51).

Eine Sandwich-Struktur kann unter Beteiligung eines oktaedrischen Zentrums und zweier potentiell 4-zähliger Liganden entweder durch eine 3,3-, oder 2,4-Koordination erreicht werden. Für die 3,3-Koordination ergeben sich prinzipiell zwei Anordnungsmöglichkeiten für die Kronenethermoleküle (Abb. 52). Unter Berücksichtigung daß jedes Sauerstoffatom wegen zweier Elektronenpaare selbst zwei Koordinationsstellen besitzt, wird die Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten noch weiter erhöht (Abb. 53)(39).

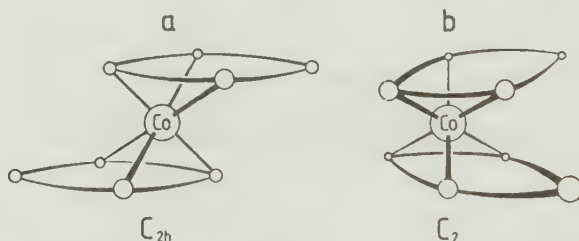


Abb. 52: Koordinationsmöglichkeiten der Liganden im Komplex $[\text{Co}(\text{[12]Krone-4})_2]^{++}$



Abb. 53: Koordinationsmöglichkeiten der Sauerstoffatome
+/-: freies Elektronenpaar oberhalb/unterhalb der Ebene
für O1 ist nur --Anordnung sterisch realisierbar

Eine 2,4-Koordination kann ausgeschlossen werden, da in ihr der Chelat-Effekt (40) nicht voll zur Geltung kommen kann.

Um die Ligandenfluktuationen im Komplex $[\text{Co}([\text{12}]\text{Krone-4})_2]^{++}$ einzufrieren, wurden Lösungsmittelgemische bestehend aus Nitromethan, Dichlormethan und Dichlorfluormethan herangezogen. Es konnten damit Temperaturen bis -120°C erreicht werden.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt bei ca. 170 K eine 1:1 -Aufspaltung. Bei insgesamt 16 Kohlenstoffatomen stellt jedes Signal 8 C-Atome dar. Eines dieser Signale spaltet dann bei ca. 160 K in zwei weitere Signale mit einem Kohlenstoffverhältnis von ca. 5:3 auf (Abb. 54).

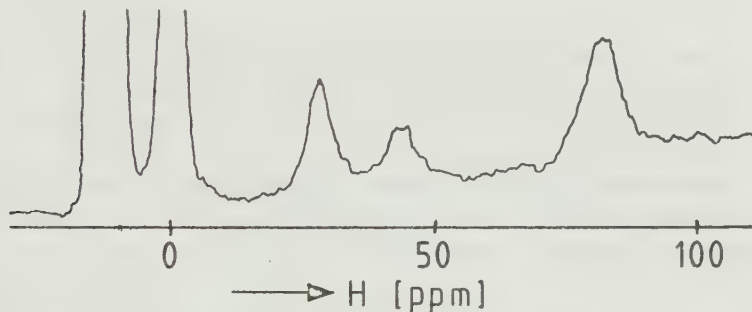


Abb. 54: 25 MHz ^{13}C -NMR-Spektrum bei 155 K von
 $0,1 \text{ M } [\text{Co}([\text{12}]\text{Krone-4})_2] (\text{ClO}_4)_2$
 in $\text{CHCl}_2 \text{ F} / \text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{CH}_3\text{NO}_2$ (Vol. 3:1:1)

Eine Zuordnung der Signale kann bei einem Flächenverhältnis von 5:3:8 nicht durch eine einheitliche Struktur erfolgen. Dies legt die Vermutung nahe, daß ein Gemisch von mindestens zwei Konfigurationen in Lösung vorliegt.

Die zuerst auftretende 1:1 -Aufspaltung kann durch einen Prozeß wie in Abb. 55 erklärt werden. Aufgrund des einfachen Aufspaltungsmusters muß der eingefrorene Zustand noch eine hohe Symmetrie aufweisen, sodaß die Anordnung a (C_{2h}) aus Abb. 52 vorliegen sollte. Hier sind die Donoratome 4, 4', 10 und 10' in der Zeitskala der NMR-Spektroskopie bereits eingefroren, während die Sauerstoffatome 1, 1', 7 und 7' noch eine Dynamik zeigen und zeitlich abwechselnd über einen Synchronprozeß die restlichen zwei Koordinationsstellen am $Co(II)$ -Ion besetzen. Durch diesen teilweise eingefrorenen Fluktuationsprozeß werden folgende Kohlenstoffatome äquivalent:

$$\begin{array}{l} 3, 3', 5, 5', 9, 9', 11, 11' \\ \text{und} \quad 2, 2', 6, 6', 8, 8', 12, 12' \end{array}$$

Bei dieser Interpretation fluktuieren die Donoratome 4, 4', 10 und 10' jedoch noch bezüglich der koordinierenden Elektronenpaare. Wird dieser Prozeß zusätzlich eingefroren (Abb. 53), so erhält man, wie aus Abb. 54 ersichtlich, ein komplexeres Aufspaltungsmuster im ^{13}C -NMR-Spektrum. Das linke Signal der ursprünglichen 1:1 -Aufspaltung ergibt nun zwei Banden. Dieser Effekt tritt zuerst bei den benachbarten 8 Kohlenstoffatomen 3, 3', 5, 5', 9, 9', 11 und 11' auf.



Abb. 55: Schematische Darstellung der Ligandenfluktuation im Komplex $[Co([12]Krone-4)_2]^{++}$

Die restlichen 8 C-Atome werden aufgrund des größeren Abstandes zu den besagten 4 Donoratomen von deren Geometrieänderungen noch nicht beeinflusst.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ähnliche Verhältnisse (Abb. 56). Parallel zur 1:1 -Aufspaltung im ^{13}C -Spektrum spaltet auch hier zunächst eines der beiden ^1H -Signale (Abb. 49/B) in zwei flächengleiche Signale (B_1 und B_2+B_3) auf. Bei 160 K

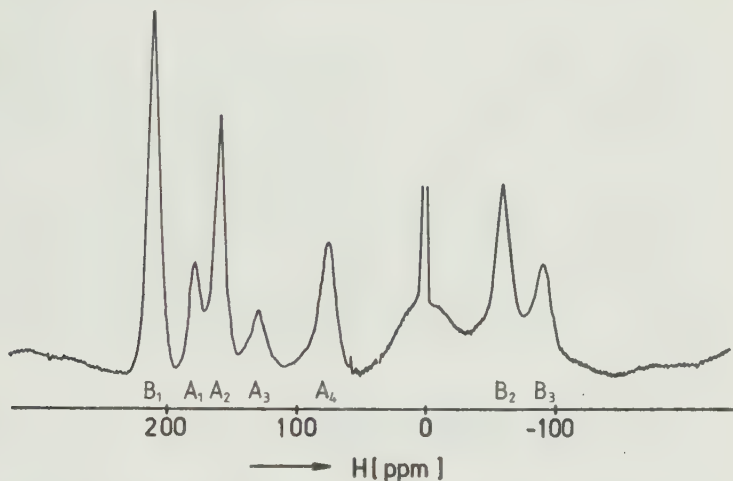


Abb. 56: 200 MHz ^1H -NMR-Spektrum bei 160 K von
 0,1 M $[\text{Co}([^{12}\text{Krone-4}]_2)(\text{ClO}_4)_2]$
 in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{NO}_2$ (Vol. 4:1)

trennt sich die Bande (B_2+B_3) in B_2 und B_3 mit einem Integrationsverhältnis von ca. 5:3 auf. In diesem Temperaturbereich zeigt Signal A (Abb. 49) eine 4-fach-Aufspaltung mit ähnlicher Integration (ca. 3:5:3:5).

III. 3. 2. Ligandenaustausch am Komplex $[\text{Co}([\text{12}]\text{Krone-4})_2]^{++}$

Gibt man zu einer Lösung von $[\text{Co}([\text{12}]\text{Krone-4})_2](\text{ClO}_4)_2$ in d_3 -Nitromethan überschüssigen Kronenether, so zeigt sich im ^1H -NMR-Spektrum ein separates Signal mit einer Resonanzlage in der Nähe des Nitromethans. Zur Ermittlung der reinen paramagnetischen Linienbreite $1/T_2$ des koordinierten Liganden wurde vor Zugabe des freien Kronenethers die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren aufgenommen. In Gegenwart von überschüssigem $[\text{12}]\text{Krone-4}$ kann dann für den koordinierten Liganden die Summe aus paramagnetischer $1/T_2$ und kinetischer Verbreiterung $1/\tau$ bestimmt werden. Bis zur meßtechnisch maximalen Temperatur von 90°C zeigt dieser jedoch keine merkliche kinetisch bedingte Verbreiterung.

Zur Bestimmung der Austauschkinetik wird daher das Signal des freien Kronenethers herangezogen. Die Konzentration des freien Liganden ist geringer als die des koordinierten. So wird für dessen Magnetisierung aufgrund des kleineren Molenbruchs p_{frei} auch eine kleinere Lebensdauer τ_{frei} erhalten:

$$\frac{\tau_{\text{frei}}}{\tau_{\text{koord.}}} = \frac{p_{\text{frei}}}{p_{\text{koord}}} \quad (\text{III.18})$$

Für die Berechnung des Molenbruchverhältnisses müssen beide koordinierten Kronenethermoleküle herangezogen werden:

$$\frac{p_{\text{frei}}}{p_{\text{koord}}} = \frac{C_{\text{Kr (frei)}}^\circ}{2 \cdot C_{[\text{CoKr}_2]^{++}}^\circ} \quad (\text{III.19})$$

Die Dynamik des relativ langsamen Kronenetheraustausches kann nun über das Signal des freien Liganden bei wesentlich tieferen Temperaturen erfaßt werden, als es zur Bestimmung über koordinierten Kronenether erforderlich wäre. Es muß aber berücksichtigt werden, daß dabei Fehler durch die

Ungenauigkeit der Molenbrüche auftreten. Außerdem können die Nitromethanolösungen nicht tiefer als bis -30°C abgekühlt werden, sodaß die natürliche Linienbreite für freien Kronenether nicht ganz exakt meßbar ist. Nachteilig wirkt sich bei dieser Methode auch der kleine Konzentrationsbereich für freien Liganden aus. Wegen Gl. (III.18) muß der Molenbruch für freien Kronenether p_{frei} nämlich kleiner sein als der für koordinierten p_{koord} , da sonst keine kinetische Verbreiterung zu beobachten ist.

Trotz dieser Einschränkungen wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Austauschkinetik bestimmt. In Abb. 57 sind die reziproken Verweildauern $1/\tau_{\text{koord}}$ gegen die Kronenetherzugabe aufgetragen. Hier zeigt sich, daß mit zunehmender freier Ligandenkonzentration die Werte für die pseudomolekulare Geschwindigkeitskonstante $1/\tau_{\text{koord}}$ nur wenig zunehmen. Für den Ligandenaustausch ist also fast schon der Sättigungswert erreicht. Die Verweildauer kann dann durch eine monomolekulare Geschwindigkeitskonstante k (Gl. III.9)

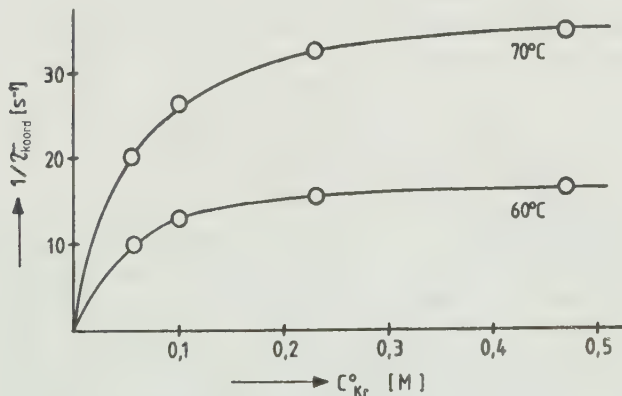


Abb. 57: Reziproke Verweildauer $1/\tau_{\text{koord}}$ als Funktion der [12]Krone-4-Zugabe

charakterisiert werden. Somit muß eine starke Assoziation zwischen Komplex und Ligand vorliegen. Für K° kann ein Wert von $\geq 100 \text{ M}^{-1}$ abgeschätzt werden.

Um aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k möglichst exakte Aktivierungsparameter zu erhalten ist unter anderem ein großer Temperaturbereich nötig. Dieser ist nach tiefen Temperaturen durch die Linienbreite des freien Kronenethers begrenzt. Nach oben ist die Grenze durch den Siedepunkt des Lösungsmittels vorgegeben.

Wird die Lösung jedoch in ein dickwandiges NMR-Probenröhrchen eingeschmolzen, so sind wesentlich höhere Temperaturen zugänglich. Ab ca. 390 K kann zusätzlich die kinetische Verbreiterung des koordinierten Kronenethersignals beobachtet werden, sodaß eine totale Linienformanalyse des hier vorliegenden 3-Spin-Systems durchgeführt werden kann.

Die hierfür notwendigen Resonanzfrequenzen ω_0 ; und die paramagnetischen Linienbreiten $1/T_2$ sind aus den Spektren des stöchiometrischen Komplexes $[\text{Co}([12]\text{Krone}-4)_2](\text{ClO}_4)_2$ bzw. aus Tieftemperaturmessungen nach Kronenetherzugabe sehr genau zu entnehmen. Die Molenbrüche p_i ergeben sich unmittelbar aus den Einwaagekonzentrationen:

$$p_A = p_B = \frac{C^{\circ}_{[\text{CoKr}_2]^{++}}}{2 C^{\circ}_{[\text{CoKr}_2]^{++}} + C^{\circ}_{\text{Kr(frei)}}} ; p_C = \frac{C^{\circ}_{\text{Kr(frei)}}}{2 C^{\circ}_{[\text{CoKr}_2]^{++}} + C^{\circ}_{\text{Kr(frei)}}} \quad (\text{III.20})$$

Als Simulationsparameter bleiben nur noch die reziproken Lebensdauern $1/\tau_A = 1/\tau_B$ für koordinierten, und $1/\tau_C$ für freien Kronenether. Somit ist die Eindeutigkeit der Spektrensimulation gewährleistet. Die Abb. 58 zeigt die experimentellen und simulierten Spektren für verschiedene Temperaturen.

Wie in Kap. II.1. beschrieben, werden aus den Simulationsparametern p_i und $1/\tau_i$ über Gl. (II.8) die pseudomonomole-

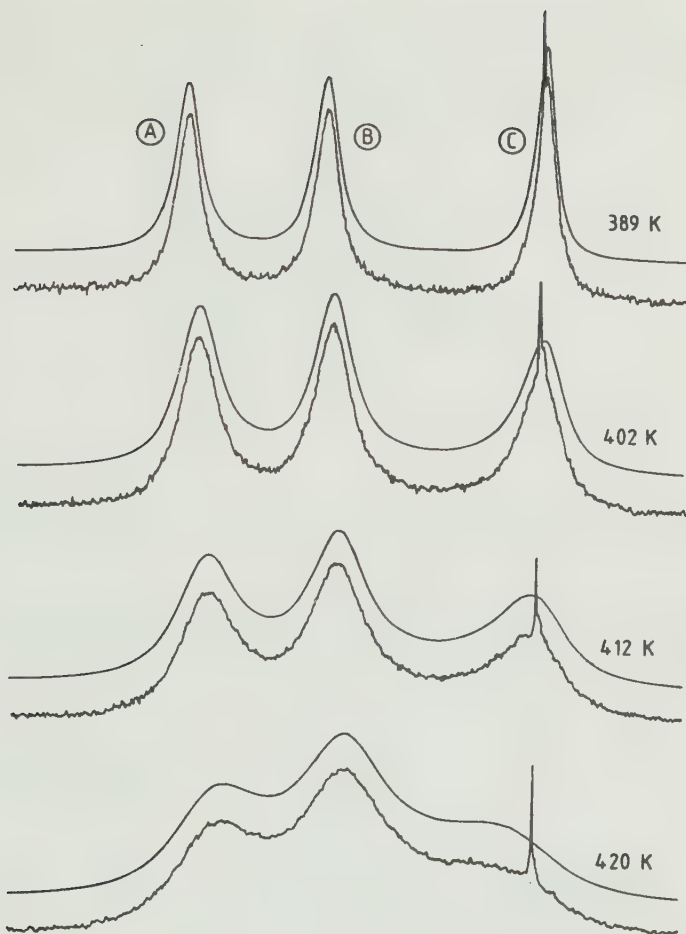


Abb. 58: Experimentelle und simulierte ^1H -NMR-Spektren von
 0,40 M $[\text{Co}([12]\text{Krone-4})_2](\text{ClO}_4)_2$
 0,38 M $[12]\text{Krone-4}$ (frei) in CD_3NO_2
 die Zuordnung der Signale A und B ist willkürlich

kularen Geschwindigkeitskonstanten $1/\tau_{ij}$ erhalten, die Aufschluß über die Richtung des Magnetisierungstransfers geben. In Abb. 59 ist für Spektrum 1 aus Abb. 58 die Austauschmatrix angegeben. Daraus geht hervor, daß erstaunlicherweise

-A 568	BA 146	CA 451
AB 146	-B 568	CB 451
AC 422	BC 422	-C 902

Abb. 59: Austauschmatrix für Spektrum 1 (Abb. 58)

Magnetisierung von Position A nach B und umgekehrt transferiert wird. Dieser Prozeß kann prinzipiell nur durch das "Umkappen" des Kronenethers selbst oder durch das "Durchdringen" des Co(II)-Ions durch denselben verwirklicht werden (Abb. 60). Da dieser beschriebene Magnetisierungsaustausch jedoch nur in Gegenwart von überschüssigem Kronen-

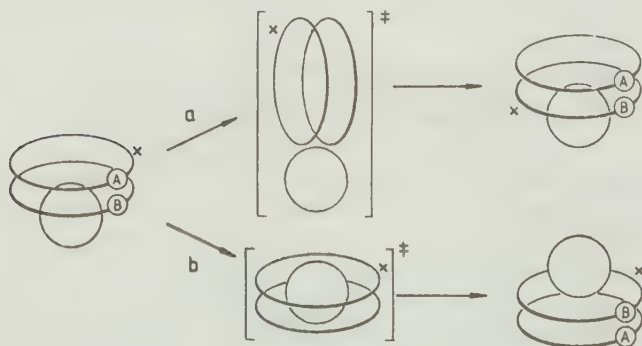


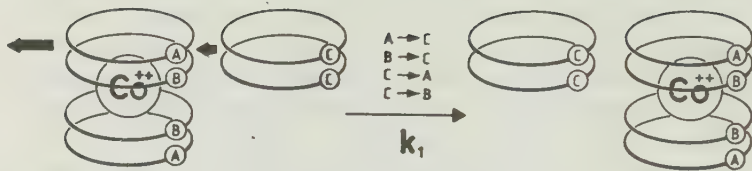
Abb. 60: Magnetisierungstransfer von Position A in B
(der zweite koordinierte Kronenether ist weggelassen)

ether beobachtet werden kann, ist der Vorgang an einen Ligandenaustausch geknüpft. Nach Möglichkeit a (Abb. 60) müßte sich der koordinierte Kronenether bis auf ein Donoratom vom Zentralion lösen, um schließlich das "Umklappen" vollführen zu können. Ein freies Kronenethermolekül, das als Reaktionspartner fungiert, wäre aber zu diesem Zeitpunkt bereits zweifach koordiniert. Damit ist jedoch die Wahrscheinlichkeit, daß der einzähnig koordinierte Kronenether vollständig verdrängt wird wesentlich größer als eine erneute 3-fach-Koordination einzugehen. Bei diesem Vorgang wird aber keine Magnetisierung von A nach B, sondern nach C übertragen. Die Möglichkeit a scheidet somit aus, was das Vorliegen eines "Durchdringungsmechanismus" beweist.

Für die weitere Diskussion der Austauschmatrix (Abb. 59) müssen grundsätzlich zwei Kronenetheraustauschmechanismen in Betracht gezogen werden. Diese sind in Abb. 61 zusammen mit den dazugehörigen, normierten Austauschmatrizen dargestellt.

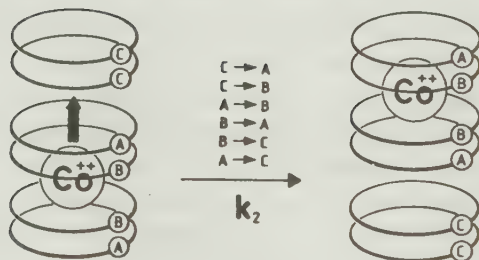
Bei Mechanismus 1 wird ein koordiniertes Kronenethermolekül Zahn für Zahn durch einen outer-sphere-assozierten Kronenether ersetzt, während das zweite koordinierte Molekül unverändert bleibt. So liegt keinerlei Magnetisierungstransfer von Position A nach B vor. Die Magnetisierungen dieser Positionen werden vollständig nach C überführt. Umgekehrt gelangt diese je zur Hälfte nach A und B.

Für Mechanismus 2 ist im Assoziationskomplex eine stapelförmige Anordnung der drei Kronenethermoleküle notwendig. Beim Durchdringen des Zentralions durch einen koordinierten Kronenetherring gelangt dieses in eine erneute Sandwich-Koordination, während der zweite koordinierte Kronenether freigesetzt wird. Somit werden gemäß Abb. 61/2 die Magnetisierungen aus allen Positionen je zur Hälfte in die verbleibenden überführt.



1

$-A$	1	BA	0	CA	$1/2$
AB	0	$-B$	1	CB	$1/2$
AC	1	BC	1	$-C$	1



2

$-A$	1	BA	$1/2$	CA	$1/2$
AB	$1/2$	$-B$	1	CB	$1/2$
AC	$1/2$	BC	$1/2$	$-C$	1

Abb. 61: Kronenetheraustauschmechanismen und dazugehörige Austauschmatrizen für den Komplex $[\text{Co}([12]\text{Krone-4})_2]^{++}$

Liegen beide Austauschmechanismen 1 und 2 in Lösung nebeneinander vor, so können die dazugehörigen pseudomonomolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 aus den $1/\tau_{ij}$ -Werten der durch Spektrensimulation erhaltenen Austauschmatrizen wie folgt erhalten werden:

$$k_1 = \frac{1}{\tau_{AC}} - \frac{1}{\tau_{AB}} \quad ; \quad k_2 = \frac{1}{\tau_{AB}} \quad (\text{III.21})$$

Wie Abb. 61/2 zeigt, ist k_2 unmittelbar durch $1/\tau_{AB}$ gegeben. Da bei Mechanismus 2 aber ein gleich großer Anteil nach C transferiert wird, muß für die Berechnung von k_1 dieser Wert $1/\tau_{AB}$ vom AC-Transfer $1/\tau_{AC}$ abgezogen werden.

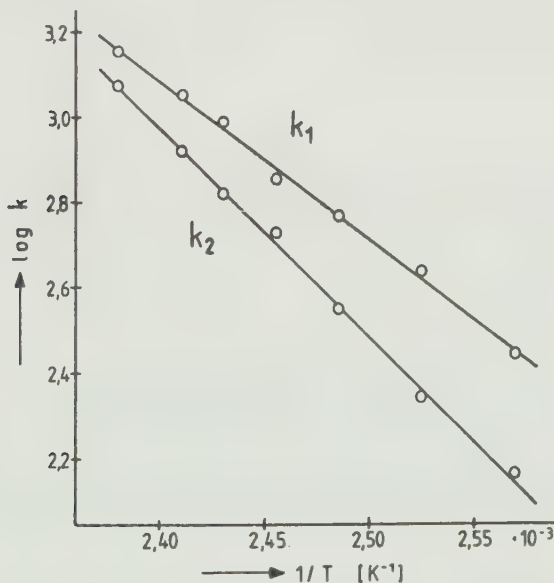


Abb. 62: Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 für den Ligandenaustausch am Komplex $[\text{Co}([12]\text{Krone-4})_2]^{++}$ als Funktion der absoluten Temperatur

Die Auswertung (Abb. 62) der simulierten Spektren zeigt, daß bei dem Kronenetheraustausch am Komplex $[\text{Co}([12]\text{Krone-4})_2]^{++}$ beide Mechanismen beteiligt sind. Der zum kleineren Teil vorliegende Mechanismus 2 gewinnt mit zunehmender Temperatur immer mehr an Bedeutung. Für diesen Prozeß ist verständlicherweise die größere Aktivierungsenthalpie (Tab. 3) nötig, da aufgrund der Ringgröße des [12]Krone-4-Liganden (41) und des Ionendurchmessers von Co(II) (42) hierfür sehr große, sterisch bedingte Potentialschwellen überschritten werden müssen. Aus Tab. 3 ist außerdem zu entnehmen, daß die beiden Mechanismen unterschiedliche Vorzeichen für die Aktivierungsentropien besitzen. Der positive Wert für Mechanismus 2 könnte damit erklärt werden, daß im Assoziationskomplex bevorzugt eine gestapelte Anordnung für die Kronenethermoleküle vorliegt, wodurch dieser Austauschprozess gegenüber Mechanismus 1 aus statistischer Sicht bevorzugt wird.

$k_1_{130^\circ\text{C}} \left[\text{s}^{-1} \right]$	$\Delta H^\ddagger \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$	$\Delta S^\ddagger \left[\frac{\text{J}}{\text{K mol}} \right]$
610 ± 60	67 ± 8	-28 ± 20

$k_2_{130^\circ\text{C}} \left[\text{s}^{-1} \right]$	$\Delta H^\ddagger \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$	$\Delta S^\ddagger \left[\frac{\text{J}}{\text{K mol}} \right]$
380 ± 40	91 ± 8	28 ± 20

Tab. 3: Kinetische Parameter für den Ligandenaustausch im Komplex $[\text{Co}([12]\text{Krone-4})_2]^{++}$

III. 4. Vergleich der Systeme Co(II)/[18]Krone-6,
- [15]Krone-5 und - [12]Krone-4
- abschließende Interpretation

Es liegt nahe, bei der Diskussion der Komplexbildung von Co(II) mit Kronenethern unterschiedlicher Ringgröße das Prinzip der "optimalen Raumerfüllung" anzuwenden. Eine besondere Stabilität der Komplexe ergibt sich, wenn Kationendurchmesser und Hohlraumgröße einander entsprechen, d.h. wenn das Ligandengerüst bei der Komplexbildung nicht wesentlich deformiert zu werden braucht (43,44,45).

Dabei ergeben sich aber Probleme mit der Definition der Hohlraumgröße. Ursprünglich wurden dazu verschiedene Molekülmodelle herangezogen, wie z. B. Corey-Pauling-Kolton (CPK)- oder Fischer-Hirschfelder-Taylor (FHT)-Modelle (46). Daraus resultierten jedoch sehr unterschiedliche Ergebnisse, sodaß man dazu übergang, sterische Daten aus Röntgenstrukturanalysen der Komplexe bzw. der freien Liganden zu entnehmen (41,47). Es zeigt sich, daß die aus CPK-Modellen erhaltenen Ringgrößen den kristallographischen Daten am nächsten kommen (Tab. 4).

	Hohlraumdurchmesser [Å]		
	CPK-Modell	FHT-Modell	Röntgenstrukturen
[12] Krone-4	1,2	1,5	—
[15] Krone-5	1,7	2,2	1,72 - 1,84
[18] Krone-6	2,6	3,2	2,67 - 2,86

(46,41)

Ionendurchmesser Co(II) (KZ: 6 / high-spin) : 1,44 - 1,75 Å (42)

Tab. 4: Hohlraumdurchmesser der Kronenether
 [12]Krone-4, [15]Krone-5 und [18]Krone-6

Aus Tab. 4 kann entnommen werden, daß die Größenverhältnisse im $\text{Co(II)}/[15]\text{Krone-5}$ System am günstigsten sind, während die Kronenether $[12]\text{Krone-4}$ und $[18]\text{Krone-6}$ zu klein bzw. zu groß für das Co(II) -Ion sind. Dies konnte im Experiment bestätigt werden. Der 15-gliedrige Ring bildet den trans-Komplex $[\text{Co}([15]\text{Krone-5})(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{++}$, wobei das Co(II) -Ion, in der Ringebene liegend, nahezu optimal vom Kronenether eingeschlossen ist. Außerdem zeigt dieser Komplex als einziger der untersuchten Reihe in Methanol eine große Stabilität.

Der 12-gliedrige Ring $[12]\text{Krone-4}$ ist für die Aufnahme des Co(II) -Ions zu klein, sodaß sich dieses außerhalb der Ringebene an den Kronenether anlagert. Eine vollständige Hydrophobierung kann nur durch die Anlagerung eines zweiten Kronenethermoleküls erreicht werden, was zur Bildung eines Sandwich-Komplexes führt.

Ein stabiler $\text{Co(II)}/[18]\text{Krone-6}$ Komplex dürfte nach Tab. 4 aufgrund der enormen Größenunterschiede überhaupt nicht existieren. Hierbei muß man aber berücksichtigen, daß die zur Bestimmung der Ringgröße verwendeten kristallographischen Daten aus Alkalimetalkomplexen bzw. aus den freien Liganden ermittelt wurden. In beiden Fällen nimmt der Kronenether nahezu planare Anordnungen ein, was zu einem maximalen Hohlraum führt. Der 18-gliedrige Ring besitzt jedoch bereits eine erhebliche Flexibilität. So ist eine Faltung des Kronenethergerüsts möglich, was zu einem Zusammenrücken der Donoratome führt und dadurch einen kleineren Hohlraum schafft. Um im Fall des Co(II) -Komplexes eine oktaedrische Koordination zu erreichen, stehen dem Liganden die beiden in Kap. III.1.1. beschriebenen Konformationen a und b mit den Punktgruppen D_{3d} und D_2 zur Verfügung. Die NMR-spektroskopischen Befunde favorisieren, unterstützt durch Modellbetrachtungen, die D_2 -Konformation. Dem gegenüber bildet der Kalium/ $[18]\text{Krone-6}$ Komplex eine D_{3d} -Symmetrie (47). In diesem Alkalimetalkomplex liegt eine relativ planare Kon-

formation vor, sodaß hier keine abstoßenden Wechselwirkungen der Wasserstoffatome auftreten, wie es im oktaedrischen Co(II) Komplex der Fall wäre (Kap. III.1.1.).

Die D_2 -Symmetrie am Co(II) Komplex führt aber ebenfalls zu nicht unerheblichen Ringspannungen des Kronenethers, die durch die schwache Ligandenfeldstabilisierung (d^7 , high-spin) nur teilweise kompensiert werden können. Dies kommt im Gleichgewicht (III.12)(Kap. III.1.3.) zum Ausdruck:



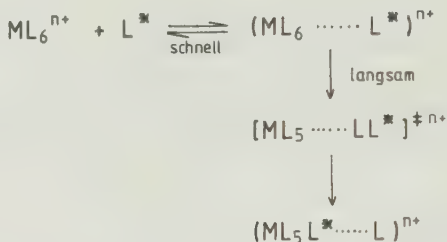
Kr : [18]Krone-6

M : CH_3OH

Es wird eine stark positive Reaktionsenthalpie gefunden. Das kann dahingehend interpretiert werden, daß in umgekehrter Richtung der $[\text{Co}([18]\text{Krone-6})]^{++}$ -Komplex durch "öffnen" von drei Kronenetherzähnen die Ringspannungen abbaut. Der dabei gebildete meridionale Komplex $[\text{Co}([18]\text{Krone-6})(\text{CH}_3\text{OH})_3]^{++}$ ist gegen einen weiteren Methanolangriff relativ stabil. Anschaulich kann dies so dargestellt werden, daß sich in diesem Komplex das Co(II)-Ion in einer Ecke des zu großen [18]Krone-6 Hohlraumes befindet (Abb. 21). Die stark positive Reaktionsentropie ist für obiges Gleichgewicht in erster Linie auf die Zunahme der Teilchenzahl (Chelat-Effekt) zurückzuführen.

Ein weiterer Hinweis auf Ringspannungen im $[\text{Co}([18]\text{Krone-6})]^{++}$ Komplex wird aus der Geschwindigkeitskonstanten für den Kronenetheraustausch erhalten (Kap. III.1.2.). Diese ist für einen mehrzähligen Liganden erstaunlich groß. Der Zahlenwert ist im Vergleich zum Methanolaustausch (20) nur um den Faktor 13 geringer, während im $[\text{Co}([12]\text{Krone-4})_2]^{++}$ Komplex eine Verlangsamung um 4 Zehnerpotenzen vorliegt.

Im allgemeinen liegt beim Liganden- oder Solvataustausch an oktaedrischen Ni(II)- und Co(II)-Komplexen ein I_d -Mechanismus vor (48):



Den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt stellt, ähnlich wie im S_N1 -Mechanismus, die Dissoziation einer Metal-Ligand Bindung dar (49). Hier entsteht jedoch kein Zwischenprodukt in Form eines 5-fach koordinierten Metalions, sondern ein Übergangszustand, bei dem die Bindung des abdissoziierenden Liganden gelockert ist, bevor der Neueintritt erfolgen kann. Die Geschwindigkeit des Austausches ist also durch die Metal-Ligand Bindung der austretenden Gruppe gegeben. Diese wiederum kann als Donor-Akzeptor Wechselwirkung zwischen austretendem Liganden und restlichem Komplex (ML_5^{++}) betrachtet werden (20). Die Donoreigenschaften der Polyethersauerstoffe sind von ähnlicher Größe wie die von Methanol. Das Gleiche gilt für die Akzeptoreigenschaften der Komplexfragmente. Ein makrocyclischer Ligand wie [18]Krone-6 sollte nun aufgrund des Chelat-Effekts aber wesentlich langsamer dissoziieren, als der Hexamethanol-Komplex. Bringt man jetzt aber die Ringspannungen des $[\text{Co}([18]\text{Krone-6})]^{++}$ -Komplexes ins Spiel, so kann man annehmen, daß für drei der sechs Donoratome die koordinativen Bindungen leichter gelöst werden können als im Hexamethanol-Komplex. Die zurückbleibenden Sauerstoffatome rücken dann näher an das Zentralion heran und vermindern dadurch die Akzeptoreigenschaften des Komplexfragments. Dies führt ebenfalls zu einer Lockerung

der Metal-Ligand Bindung für die abdissoziierenden Donor-atome.

Der, verglichen mit $[\text{Co}([18]\text{Krone-6})]^{++}$, bei Raumtemperatur um Faktor 1000 langsamere Austausch beim $[\text{Co}([12]\text{Krone-4})_2]^{++}$ Komplex ist unter anderem auch auf sterische Gründe zurückzuführen. Da im Sandwichkomplex bereits zwei Kronenethermoleküle am Co(II) -Ion koordiniert sind, wird der Angriff eines dritten Moleküls stark behindert. Wie in Kap. III.3.2. diskutiert, tritt die "outer-sphere" -Assoziation wahrscheinlich bevorzugt in Form einer stapelförmigen Anordnung der Kronenethermoleküle auf. Dies führt bei weniger hohen Temperaturen, bei denen nahezu ausschließlich der normale Austauschmechanismus vorliegt (Kap. III.3.2./Mechanismus 1), zu einer Verlangsamung der Austauschgeschwindigkeit aufgrund einer negativen Aktivierungsentropie.

Beachtlich ist beim $[\text{Co}([12]\text{Krone-4})]^{++}$ -Komplex die mit einem Wert von $\geq 100 \text{ M}^{-1}$ außergewöhnlich hohe Gleichgewichtskonstante für die "outer-sphere" -Komplexbildung. Auch für die Komplexe $[\text{Co}([15]\text{Krone-5})(\text{ClO}_4)]^+$ und $[\text{Co}([18]\text{Krone-6})]^{++}$ sind die K° -Werte mit $8,3 \text{ M}^{-1}$ (80°C) bzw. 12 M^{-1} (50°C) erstaunlich groß. Eine Abschätzung von K° kann mit der Gleichung von Fuoss (50) versucht werden:

$$K^\circ = \frac{4\pi N_L a^3}{3000} e^{-\frac{U}{kT}}$$

Die Wechselwirkungsenergie U zwischen den Komplexen und den entsprechenden Liganden sollte wegen fehlender elektrostatischer Anziehungskräfte näherungsweise gleich Null sein. Dann muß nur der präexponentielle Faktor mit dem Abstandsparameter a zwischen Komplex und Ligand berücksichtigt werden. Für $8 \text{ \AA}$ ergibt sich ein K° von $1,3 \text{ M}^{-1}$ und für $10 \text{ \AA}$ ein Wert von $2,5 \text{ M}^{-1}$. Die "outer-sphere" -Assoziation ist nach dieser Vorstellung wesentlich geringer als die experimentellen Ergebnisse zeigen. Es muß also eine starke hydrophobe

Wechselwirkung zwischen Komplex und Liganden angenommen werden. Dies kommt z.B. durch die negative Reaktionsenthalpie ΔH° im $\text{Co(II)}/[18]\text{Krone-6}$ -System zum Ausdruck (Kap. III.1.2.). Die Reaktionsentropie ist für diesen Prozeß negativ, was auf eine geordnete Struktur im Assoziat hinweist. Die starke Wechselwirkungsenergie (ΔH°) bedingt somit einen definierten Ordnungszustand (ΔS°) für das Assoziat.

Der Mischkomplex $[\text{Co}([18]\text{Krone-6})(\text{CH}_3\text{OH})_3]^{++}$ zeigt für die intramolekulare Methanolsubstitution (Kap. III.1.3.) eine Geschwindigkeitskonstante, die um den Faktor 7 größer ist, als die Methanolaustauschgeschwindigkeitskonstante im $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6]^{++}$ -Komplex. Dieser Befund könnte auf die Grenze des I_d -Mechanismus hinweisen, da die Donoratome des Kronenethers dem Methanol sehr ähnlich sind. Deutlicher wird dies bei Betrachtung der sehr großen Geschwindigkeitskonstanten für die Kronenetherfluktuationen (Kap. III.1.4.). Dieser Prozeß kann erst unterhalb -60°C wesentlich verlangsamt werden. In beiden Fällen, Methanolsubstitution und Kronenetherfluktuation, handelt es sich um Austauschprozesse, bei denen koordinative Bindungen ähnlicher Bindungsstärke gespalten werden. Da beim I_d -Mechanismus diese Spaltungen aber geschwindigkeitsbestimmend sind, dürften hier keine größeren Änderungen in der Kinetik auftreten. Folglich muß eine Abweichung vom I_d -Mechanismus vorliegen. Dies wird plausibel, wenn man bedenkt, daß es sich bei der eintretenden Gruppe jeweils um unkoordinierte Sauerstoffatome des koordinierten Kronenethers handelt. Diese freien Zähne des makrocyclischen Liganden befinden sich nicht, wie es beim I_d -Mechanismus der Fall ist, in der äußeren Koordinationshülle solange in "Wartestellung", bis die austretende Gruppe abdissoziiert ist. Beim Fluktuationsprozeß des Kronenethers wird sehr deutlich, daß synchron zur Abspaltung eines Donoratoms der benachbarte freie Zahn an die Koordinationsstelle herangezogen wird (Abb. 36). Somit liegt bei den beschriebenen Austauschvorgängen ein beträchtlicher

assoziativer Charakter vor und man kann von einem I_a -Mechanismus sprechen, der dem S_N^2 -Mechanismus ähnlich ist.

Diese Interpretationen können in Bezug auf das $\text{Co(II)/[15]Krone-5}$ -System auch durch eine Röntgenstrukturanalyse von J.J. Lagowski (Abb. 39) untermauert werden. Der dem $[\text{Co}([15]\text{Krone-5})(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{++}$ -Komplex analoge $[\text{Ni}([15]\text{Krone-5})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]^{++}$ -Komplex zeigt im Festzustand praktisch eine fünffache Kronenetherkoordination, wobei ein Ni-O Abstand etwas länger ist, als die übrigen Bindungen. Diese Koordinationsverhältnisse könnte als fixierter Übergangszustand für den I_a -Austauschmechanismus angesehen werden.

Auch im Sandwichkomplex $[\text{Co}([12]\text{Krone-4})_2]^{++}$ finden äußerst schnelle Fluktuationsprozesse statt. Hier können erst unterhalb -100°C separate Signale erhalten werden. Bedenkt man, daß die Methanolaustauschgeschwindigkeitskonstante im $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6]^{++}$ -Komplex bei -50°C nur noch 5 s^{-1} beträgt (51), kann man davon ausgehen, daß die Geschwindigkeitskonstante für die Ligandenfluktuationen um mindestens 4 Zehnerpotenzen größer ist. Dieser besonders schnelle Prozeß kann im Sandwichkomplex dadurch erklärt werden, daß der S_N^2 -ähnliche Austauschvorgang nicht durch das freie Sauerstoffatom des gleichen Liganden vollzogen wird, sondern durch den freien Zahn des zweiten Kronenethermoleküls. Dessen Bewegungen sind nicht unmittelbar an die des Nachbarliganden gekoppelt, sodaß ein ungehinderter Angriff erfolgen kann. Der Fluktuationsvorgang ist also bezüglich des $[\text{Co}([12]\text{Krone-4})_2]^{++}$ -Komplexes intramolekular, jedoch bezüglich der koordinierten Liganden wechselseitig intermolekular.

IV. Experimenteller Teil

IV. 1. Herstellung der Präparate und Lösungen

Die verwendeten Lösungsmittel Nitromethan, Methylenchlorid, Methanol, Ethanol und DMF (Uvasol, Merck), bzw. ihre deuterierten Analoga wurden vor dem Gebrauch mit Molekularsieben (3 Å, 4 Å) getrocknet. Die Aufbewahrung der Kronenether [18]Krone-6, [15]Krone-5 und [12]Krone-4 sowie sämtliche präparativen Operationen geschahen unter Stickstoff.

$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6](\text{ClO}_4)_2$

Wasserfreies $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6](\text{ClO}_4)_2$ wurde durch Umsetzung von $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ mit Orthoameisensäure-methylester in Methanol hergestellt (52). Das Wasser wird durch die Spaltung des Orthoesters in Methanol und Ameisensäureester entzogen und der Methanolgehalt durch Kobalt-Titration bestimmt.

$[\text{Co}(\text{CD}_3\text{OD})_6](\text{ClO}_4)_2$

Durch Auflösen von $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6](\text{ClO}_4)_2$ in d_4 -Methanol und anschließendes Abziehen des Lösungsmittels konnte $[\text{Co}(\text{CD}_3\text{OD})_6](\text{ClO}_4)_2$ erhalten werden, das nach viermaliger Wiederholung mit CD_3OD (99%) einen Deuterierungsgrad von 97% besaß.

$[\text{Co}([18]\text{Krone-6})](\text{ClO}_4)_2$

Zur Darstellung des Komplexes $[\text{Co}([18]\text{Krone-6})](\text{ClO}_4)_2$ wurde $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6](\text{ClO}_4)_2$ in Methylenchlorid suspendiert und durch Zugabe von [18]Krone-6 (1,1 mol) in Lösung gebracht. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der zurückbleibende Feststoff unter Hochvakuum ca. 1/2 Std. auf 80°C erhitzt. Dabei zeigte eine Farbänderung von rosa nach rot-violett die Abspaltung von koordiniertem Methanol an. Der Komplex konnte anschließend aus Nitromethan durch Zusatz von Methylenchlorid umkristallisiert werden.

$[\text{Co}([15]\text{Krone-5})(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{ClO}_4)_2$

Durch Zugabe von $[15]\text{Krone-5}$ (1,1 mol) wurde $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6](\text{ClO}_4)_2$ in möglichst wenig Nitromethan gelöst. Anschließend wurde die Lösung mit Methylenchlorid versetzt und mit Petrolether überschichtet. Durch Diffusion des Petrolethers in die Lösung erfolgte die Kristallisation des gewünschten Komplexes.

$[\text{Co}([15]\text{Krone-5})(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)$

Zur Darstellung des solvatfreien Kobalt- $[15]\text{Krone-5}$ -Komplexes wurde $[\text{Co}([15]\text{Krone-5})(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{ClO}_4)_2$ fein pulverisiert und unter Hochvakuum auf 80°C erhitzt. Die Umkristallisation erfolgte wie beim solvathaltigen Komplex.

$[\text{Co}([12]\text{Krone-4})_2](\text{ClO}_4)_2$

Für die Herstellung von $[\text{Co}([12]\text{Krone-4})_2](\text{ClO}_4)_2$ wurde $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_6](\text{ClO}_4)_2$ mit Methylenchlorid versetzt und durch Zusatz von $[12]\text{Krone-4}$ (2,5 mol) in Lösung gebracht. Aus dem daraus entstandenen System zweier flüssiger Phasen kristallisierte der Komplex aus. Analog konnte mit Aceton als Lösungsmittel verfahren werden. Bei Verwendung von Nitromethan erfolgte die Kristallisation aus einer gesättigten Lösung nach Aufbewahrung im Kühlschrank. In allen drei Fällen enthielten die Kristalle jedoch noch Lösungsmittel, das nur durch Erhitzen unter Hochvakuum entfernt werden konnte.

Zur Bereitung der Meßlösungen wurden die im Trockenschrank ausgeheizten NMR-Röhrchen in einer Abfüllvorrichtung befestigt und unter eine Atmosphäre von nachgereinigtem Stickstoff gesetzt. Dann erfolgte das Einfüllen der Substanzen und das Verschließen der Röhrchen mit Kappen. Diese wurden zusätzlich mit Teflonband umwickelt und zum Schutz gegen Luftfeuchtigkeit mit Siliconkautschuk versiegelt.

Für die Hochtemperaturmessungen dienten druckfeste 5 mm NMR-Probenröhrchen mit einer Wandstärke von 1,5 mm. Diese

wurden mit Schliff und Stickstoffansatz versehen und ebenfalls im Trockenschrank ausgeheizt. So konnten die Röhrchen anschließend in einer Stickstoffatmosphäre mit der fertigen Lösung gefüllt und unter Vakuum abgeschmolzen werden.

Im NMR-Probenkopf wird das Probenröhrchen jedoch nur im unteren Bereich (ca. 5 cm) thermostatiert. Um nun beim Überschreiten der Siedetemperatur (Nitromethan: 100°C) ein Hochspritzen der Lösung zu vermeiden, mußte das Volumen mit einem Teflonstopfen auf den thermostatierten Bereich beschränkt werden. Dazu wurde das Probenröhrchen nach einfüllen der Lösung zunächst durch flüssigen Stickstoff abgekühlt. Aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Teflon und Glas konnte dann in diesem Zustand der bei Raumtemperatur genau angepaßte Teflonstopfen eingeführt werden. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur war eine sichere Abdichtung gewährleistet, da wegen des plastischen Verhaltens von Teflon bei höheren Temperaturen nicht die Gefahr bestand, das Probenröhrchen zu sprengen. Ein eventuelles hochrutschen des Stopfens konnte durch einen zusätzlich eingeschmolzenen Glasstab vermieden werden (Abb. 63).

Vor den Tieftemperaturmessungen mußten die Lösungsmittelgemische optimiert werden, um möglichst tiefe Temperaturen zu erreichen. Dafür fand eine Apparatur wie in Abb. 64 Verwendung. In einem Dewargefäß befindlicher flüssiger Stickstoff wird durch eine regelbare Heizung verdampft und durchströmt anschließend einen doppelwandigen Glaszylinder, in dem sich die Proben und ein Thermoelement befinden. Dadurch können gleichzeitig mehrere Lösungen abgekühlt und deren Gefrierpunkte durch direkte Beobachtung schnell ermittelt werden.

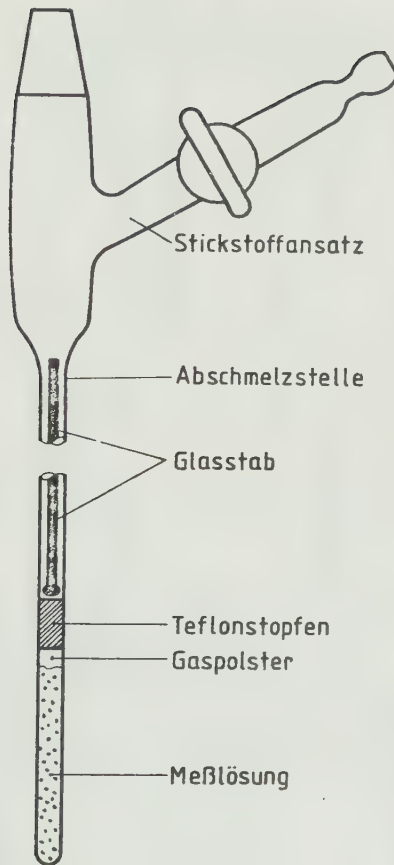


Abb. 63: Probenabfüllung für Hochtemperaturmessungen

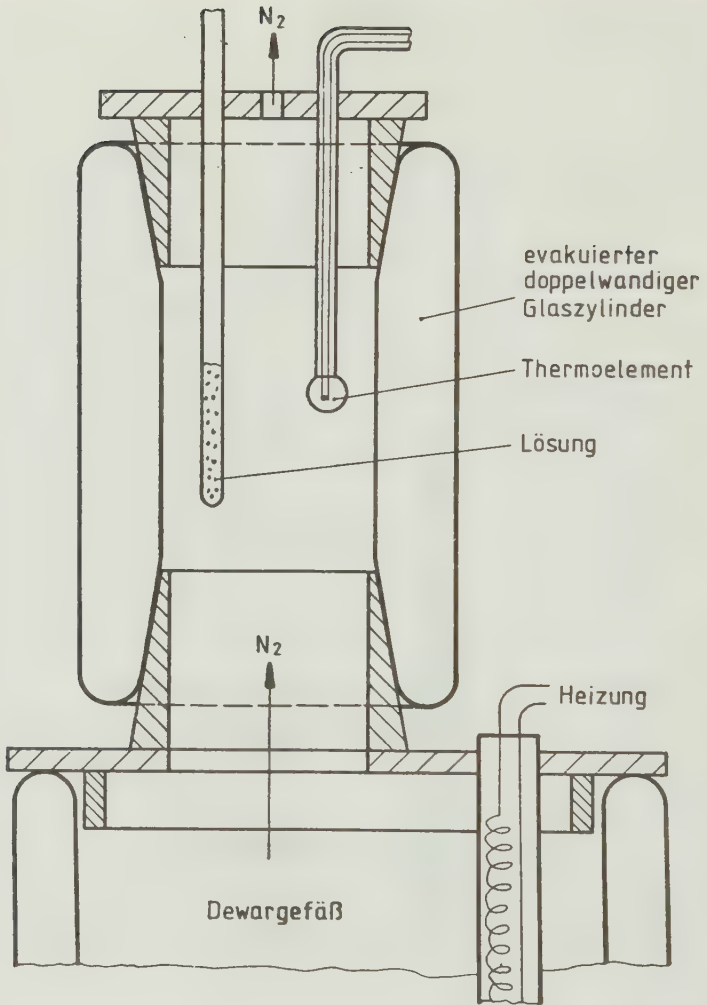


Abb. 64: Apparatur zur Gefrierpunktsbestimmung
der NMR-Lösungen

IV. 2. Durchführung der NMR-spektroskopischen Messungen

Die Proben­temperatur wurde mit einer Temperaturregeleinheit (Firma Jeol) auf $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ konstant gehalten. Eine exakte Kalibrierung erfolgte direkt am Ort der Probe im NMR-Gerät mit einem kommerziellen Thermoelement sowie Digitalvoltmeter (NiCr/Ni Firma Ahlborn). Während der NMR-Messungen konnten dann mittels Eichkurven aus den Kontrolltemperaturen der Regeleinheit die effektiven Proben­temperaturen erhalten werden.

Die 100 MHz ^1H - und 25 MHz ^{13}C -Spektren wurden mit einem Jeol PS-100 Spektrometer aufgenommen und "on-line" digitalisiert (53). Aufgrund der großen chemischen Verschiebungen wurde der Feld-sweep angewendet, wobei Superstabilizer und externer Lock für die nötige Stabilität sorgten. Um sicher zu stellen, daß keine Signale übersehen wurden, mußte zeitweise das wide-sweep-Verfahren angewendet werden. Dabei können durch direkte Variation des Elektromagnetstromes sehr große Frequenzbereiche (mehrere hundert ppm) abgedeckt werden.

Wegen der kurzen Relaxationszeiten beim Vorliegen von paramagnetischen Verbindungen mußte die Amplitude der Senderfrequenz groß gewählt werden, um gut auswertbare Signale zu erhalten. Andererseits durfte nicht zu stark eingestrahlt werden, da sonst partielle Sättigung eintreten würde. Durch Vergleich der statischen Signalmaxima mit denen der Spektren konnte die optimale Senderintensität gefunden werden.

Um die Stationaritätsbedingung ($dG/dt = 0$) der Bloch'schen Gleichungen zu erfüllen, wurde eine sweep-Geschwindigkeit von 250 sec nicht überschritten.

Bei den PFT-NMR-Messungen fand der Jeol PFT-100 Pulszusatz in Verbindung mit einem 12 K 1080-Nicolet Prozeßrechner Verwendung. Zur Akkumulierung der Spektren wurden 8 K Daten-

punkte benutzt. Die Länge der 25 MHz (^{13}C) bzw. 100 MHz (^1H) 90° -Pulse betrug ca. 12-15 μs . Bei der Messung wurden jedoch 5 μs als Pulslänge nicht überschritten, um "hard-ware"-bedingte Verzögerungszeiten des Pulsprogrammers zu reduzieren. Die Pulsrepetitionsrate ließ sich aufgrund der sehr schnell relaxierenden paramagnetischen Systeme bis auf 10 s^{-1} erhöhen.

Bei den Hochtemperaturmessungen ($T > 130^\circ\text{C}$) zeigten die ^1H -Spektren ein Signal, das zunächst nicht zugeordnet werden konnte. Die Messungen des "leeren" Probenkopfes führten ebenfalls zu diesem Effekt, wobei die Linienbreite beim Aufheizen stark abnahm. Wasser konnte bei den hohen Temperaturen als Verursacher ausgeschlossen werden, sodaß es sich hier nur um eine Substanz wie etwa Klebstoff handeln konnte, der im Probenkopf zur Befestigung von Spulen dient und bei solch hohen Temperaturen aufgrund seiner plastischen Eigenschaften ein Signal liefert. Diesen Effekt zeigte jedoch nur der Universalprobenkopf so ausgeprägt, der für verschiedene Röhrchendurchmesser bis zu 10 mm verwendet werden kann und deshalb entsprechend voluminös gebaut ist. Bei Verwendung des "fixed-type"-Probenkopfes, der speziell für 5 mm Probenröhrchen konstruiert ist, war diese Störung aufgrund des kleineren Volumens und der einfacheren Bauweise vernachlässigbar klein.

IV. 3. Spektrensimulation (3-Spin-Fall)

Die Spektren wurden mit einem Kleinrechner (CBM 8032) mit eingebauter Bildschirmhochauflösung (Zahner Elektronik) simuliert.

Programm :

NMR 3-SPIN

```

1 REM**CS(I,J,L)
2 T1=0:A2=0:T2=0:B2=0:W=0:X=0:V=1:RA=.5:RE=78:XE=2460:SW=1E4:PI=2*PI:GOTO19
3 PRINT:PRINT"EXPERIMENTAL SPECTRUM FROM A%("S1")TOA%("S2")":PRINT
4 PRINT"SIMULATED SPECTRUM FROM A%("V9") TO A%("T9-1")":PRINT:PRINT
5 PRINTTAB(11)"START:"TAB(22)"STOP:"TAB(33)"STEP:"PRINTB#;
6 INPUT" ";SA:PRINTTAB(20)"□";:INPUTSE:PRINTTAB(31)"□";:INPUTDW:RETURN
7 INPUT"FILENAME ";A$:PRINT"PREPARATIONS DONE? PRESS "S"
8 GETR$:IFR$<"S"THENB
9 RETURN
10 PRINT("<OF>")TAB(18);:INPUT"OFF-SET = ";OF
11 PRINT("<FK>")TAB(11);:INPUT"OFF-SET FACTOR = ";FK:RETURN
12 PRINTTAB(11)"START:"TAB(22)"STOP:"INPUT"INDEX ";SA:PRINTTAB(20)"□";
13 INPUTSE:ZH=SE-SA+1:IFZH<0THEN12
14 RETURN
15 PRINT("<XE>")TAB(9);:INPUT"EXP. MAX.; PEAK VALUE = ";XE
16 PRINT("<XX>")TAB(25);:INPUT"OMEGA = ";XX:RETURN
17 PRINT("<BL>")TAB(22);:INPUT"BASELINE = ";BL:RETURN
18 PRINT("<SW>") ";:INPUT"SWEEP WIDTH (OMEGA) = ";SW:RETURN
19 DIMA%(4000),Y(660)
20 WA=3:WE=6:DIMP(WA),T(WA),S(WA),R(WA),A(WE,WE+1),B(10,11),M(10,11)
21 FORI=2TOWESTEP2:FORJ=2TOWESTEP2:M(I-1,J-1)=1:M(I,J)=1:NEXT:NEXT
22 FORI=2TOWESTEP2:M(I,I-1)=1:M(I-1,I)=1:NEXT
23 PRINT"□ ##### ON-LINE NMR #####□"
24 PRINT"□□DIRECTORY":PRINT"□DISK-READ":PRINT"□SWEEP"
25 PRINT"□OFFSET":PRINT"□BASELINE":PRINT"□NEW":PRINT"□DRAW-SEP"
26 PRINT"□MAX-MIN":PRINT"□P-IN":PRINT"□SAT-CALC"
27 PRINT"□BALC":PRINT"□TRANSFER":PRINT"□PLOT-SEP"
28 PRINT"□HB":PRINT"□DISK-WRITE"

```

```

29 INPUT "PROGRAM ";P$
30 IF P$="SW" THEN 59
31 IF P$="O" THEN B$="INDEX ":GOTO 60
32 IF P$="HB" THEN 68
33 IF P$="M" THEN 23
34 IF P$="DW" THEN 62
35 IF P$="DR" THEN 65
36 IF P$="P" THEN Q=0:GOTO 92
37 IF P$="DS" THEN M=4:B$="INDEX ":GOSUB 3:LL=640/(SE-SA+1)*DW:GOTO 74
38 IF P$="PS" THEN M=0:B$="INDEX ":GOSUB 3:LL=3600/(SE-SA+1)*DW:GOTO 74
39 IF P$="DI" THEN CATALOG D1:GOTO 29
40 IF P$="T" THEN 90
41 IF P$="MI" THEN 48
42 IF P$="N" THEN PLOT NEW:GOTO 29
43 IF P$="B" THEN PRINT ("BL")"TAB(22):INPUT "BASELINE";BL:GOTO 47
44 IF P$="MCA" THEN 134
45 IF P$="C" THEN 118
46 GOTO 23
47 PLOT "SK",0,(FK*BL+OF):PLOT "VA",639,0:GOTO 29
48 PLOT "SK",0,0:PRINT ("XE")"TAB(9):INPUT "EXP. MAX.: PEAK VALUE = ";XE
49 PRINT ("XI")"TAB(9):INPUT "MAX-INDEX = ";XI:PRINT "J":LL=639/(SE-SA+1)
50 PRINT "PEAK VALUE = ";XE"|| ";PRINT TAB(22)"MAX-INDEX = ";XI"|| "
51 K=INT(10*(255-PEEK(59410))) :GETA$:IFA$="" THEN 51
52 IFA$="" THEN 58
53 IFA$="J" THEN XE=XE+K
54 IFA$="D" THEN XE=XE-K
55 IFA$="I" THEN XI=XI-1
56 IFA$="U" THEN XI=XI+1
57 PLOT "DR",LL*(XI-SA),(FK*XE+OF),640:PRINT "J":GOTO 50
58 INPUT "MAX OF CHEMICAL SHIFT NR.":CC:GOTO 29
59 PRINT:PRINT ("B8")":INPUT "SWEEPWIDTH [HZ]";WW:BB=WW:WW=WW*PI/U:GOTO 29
60 FOR I=2T02+20STEP 4:PRINT "A%("I")"A%(I):NEXT:INPUT "OFFSET":O:FOR I=2T0U-1
61 A%(I)=A%(I)+O:NEXT:DW=10:SA=Z:SE=U:M=4:LL=640/(SE-SA)*DW:GOTO 74
62 B$="INDEX ":GOSUB 5:GOSUB 7:OPEN 15,8,15,"I1"
63 OPEN 3,8,3,"@1: "+A$+"",S,W":PRINT #3,SA:CHR$(13);SE:CHR$(13);DW:CHR$(13);
64 FOR I=SAT0SESTEPDW:PRINT #3,A%(I):CHR$(13):NEXT:CLOSE 3:CLOSE 15:GOTO 29
65 INPUT " START ":Z:N=Z:GOSUB 7:OPEN 15,8,15,"I1":OPEN 5,8,5,"@1: "+A$+"",S,R"
66 INPUT #5,SA,SE,DW:FOR I=SAT0SESTEPDW:INPUT #5,A%(N):N=N+1:NEXT:U=N
67 CLOSE 5:CLOSE 15:PRINT "FILE STORED IN A%("Z") TO A%("U-1")":U=U-1:GOTO 29
68 INPUT "FREQUENCY [HZ]":FR:FR=FR*PI:FR=INT(FR*Z/(O2-O1)+RA)
69 INPUT "FAKTOR":FT
70 INPUT "A%(I): I-START = ":TS:N=TS+FR:K=V9:L=TS+Z
71 FOR I=TS TO N:A%(I)=A%(K):K=K+1:NEXT
72 FOR I=ITOL:A%(I)=A%(K)-A%(K-FR)*FT+BL:K=K+1:NEXT
73 PRINT "HB-CURVE STORED IN A%("T8") TO A%("L")":GOTO 29
74 INPUT "EXPERIMENTAL = 1 SIMULATED = 2":GZ
75 PRINT "J":INPUT "OFF-SET [CM] = ";OF:INPUT "OFF-SET FAKTOR = ";FK
76 OF=OF*100:N=0:XP=XS+SA
77 IF GZ=2 THEN 92
78 PRINT "SWEEP FROM":O1=INT(((SA-XI)*WW+S(CC))*1E3)/1E3:PRINT "OMEGA = "O1
79 O2=INT(((SE-XI)*WW+S(CC))*1E3)/1E3:PRINT "TO OMEGA = "O2
80 S1=SA:S2=SE:AA=SA:P=XI-SA:EE=SE:DE=SE-SA:IF M=4 THEN GOSUB 88:GOTO 84
81 GOSUB 85:GOTO 84
82 AA=X-P-INT(P*(SE-SA)/DE+.5):EE=AA+SE-SA:IF M=4 THEN GOSUB 88:GOTO 84
83 GOSUB 85

```

```

84 GOTO29
85 OPEN1,12
86 FORE=AAOEESTEPDW:PRINT#1,"D"STR$(INT((N*LL)))", "STR$(INT((A*(E)*FK)+OF)
87 N=N+1:NEXT:PRINT#1,"H":CLOSE1:RETURN
88 N=0:PLOT"SK",0,0:OF=OF/3
89 FORE=AAOEESTEPDW:PLOT"VA",INT(N*LL),(A*(E)*FK)+OF:N=N+1:NEXT:RETURN
90 PRINT:B$=" FROM: ":GOSUBS:INPUT TO: ":V7:FORI=SATOSESTEPDW
91 A*(V7)=A*(I):V7=V7+1:NEXT:PRINTTAB(21)"J"V7-1:GOTO29
92 N=WA:P=0:T=0:FORI=1TON:PRINT"CHEMICAL SHIFT NO."I"##:"
93 PRINT"("L(I)")"TAB(20)"NUE =" :PRINT"J"TAB(27)L(I):PRINT"J"TAB(26):INPUTL(I)
94 S(I)=L(I)*PI
95 PRINT"("R(I)")"TAB(20)"1/T2=" :PRINT"J"TAB(27)R(I):PRINT"J"TAB(26):INPUTR(I)
96 IFI=NTHENP(N)=1-P:GOTO99
97 PRINT"("P(I)")"TAB(20)"P =" :PRINT"J"TAB(27)P(I):PRINT"J"TAB(26):INPUTP(I)
98 P=P+P(I)
99 PRINT"("T(I)")"TAB(18)"1/TAU =" :PRINT"J"TAB(27)T(I):PRINT"J"TAB(26):INPUTT(I)
100 NEXT
101 S=S(I):FORI=2TOWA:IFS(I)<STHENS=S(I)
102 NEXT:FORI=1TOWA:S(I)=S(I)-S:NEXT
103 N=WE:F=1:O=1
104 FORJ=1TON-1STEP2:FORI=1TON-1STEP2:B=RA*(G)+RA*(F)/P*(G)*T*(F)
105 IFF=1ANDG=2ORG=1ANDF=2THENL=3:GOTO107
106 L=ABS(F-G):IFL=0THEN103
107 B(I,J)=B-RA*(P(L)/P*(G)*T(L):B(I+1,J+1)=B(I,J)
108 F=F+1:NEXT
109 G=G+1:F=1:NEXT
110 L=1:FORI=1TON-1STEP2:B(I,I)=-R(L)-T(L):B(I+1,I+1)=B(I,I):L=L+1:NEXT
111 L=1:FORI=2TONSTEP2:B(I,N+1)=-P(L):L=L+1:NEXT
112 X=0:N=WE:L=1:FORI=2TONSTEP2:B(I,I-1)=S(L)-X:B(I-1,I)=X-S(L):L=L+1:NEXT
113 FORI=1TOWE:FORJ=1TOWE:B(I,J)=B(I,J)*M(I,J)
114 NEXT:NEXT:PRINT:PRINT:PRINT:K=1
115 FORI=1TOWESTEP2:FORJ=1TOWESTEP2:IFI=JTHENPRINTB(I,J)+R(K),:GOTO117
116 PRINTB(I,J),
117 NEXT:K=K+1:PRINT:PRINT:PRINT:GOTO29
118 PRINT:PRINTTAB(11)"START:"TAB(22)"STOP:" :PRINT"INDEX " :INPUTT9
119 PRINTTAB(20)"J" :INPUTSE:DW=(O2-O1)/(SE-T9)
120 Z=0:IF((O2-O1)/DW)>660THENPRINT:GOTO118
121 FORX=01TOO2STEPDW:GOSUB128:Y(Z)=Y:Z=Z+1:NEXT:Z=Z-1
122 XS=INT(Z/(S2-S1)*(XI-S1)):I=0:IFY(XS)>Y(XS+1)THENN=-1
123 IFY(XS)<Y(XS+1)THENN=1
124 XS=XS+I:IFY(XS)>Y(XS+N)THENV=(XE-BL)/Y(XS):GOTO126
125 I=N:GOTO124
126 V9=T9:FORI=0TOZ:A*(T9)=V*(I)+BL:T9=T9+1:NEXT
127 PRINT"SIM. CURVE STORED IN A*(V9) TO A*(T9-1)":GOTO29
128 N=WE:L=1:FORI=2TONSTEP2:B(I,I-1)=S(L)-X*(I-1)
129 B(I-1,I)=X-S(L)*M(I-1,I):L=L+1:NEXT
130 Y=0:FORI=1TON:FORJ=1TON+1:A(I,J)=B(I,J):NEXT:NEXT
131 FORK=1TON:FORI=1TON:IFI=KTHEN133
132 F=A(I,K)/A(K,K):FORJ=K+1TON+1:A(I,J)=A(I,J)-A(K,J)*F:NEXT
133 NEXT:NEXT:FORI=2TONSTEP2:Y=V*(I,N+1)/A(I,I):NEXT:Y=ABS(Y*V):RETURN
134 PRINT"MATRIX USED FOR CALCULATIONS":PRINT"-----"
135 X=0:PRINT:FORI=1TOWE:FORJ=1TOWE+1:PRINTINT(100*B(I,J))/100,
136 NEXT:PRINT:PRINT:GOTO29

```

Programmbeschreibung

- 1.) Programm mit RUN starten. Nach RETURN erscheint das Programm-Menü:

<u>D</u> <u>I</u> R E C T O R Y	<u>P</u> - I N
<u>D</u> I S K - <u>R</u> E A D	<u>M</u> A T - <u>C</u> A L C
<u>S</u> <u>W</u> E E P	<u>C</u> A L C
<u>O</u> F F S E T	<u>T</u> R A N S F E R
<u>B</u> A S E L I N E	<u>P</u> L O T - <u>S</u> P
<u>N</u> E W	<u>H</u> B
<u>D</u> R A W - <u>S</u> P	<u>D</u> I S K - <u>W</u> R I T E
<u>M</u> A X - <u>I</u> N	

Die einzelnen Programme können durch drücken der invers geschriebenen Buchstaben (hier unterstrichen) gestartet werden.

- 2.) D I R E C T O R Y

Aufrufen des Spektrenverzeichnisses von Datendiskette (Laufwerk 1).

- 3.) D I S K - R E A D

Einlesen des gewünschten Spektrums

START ? : Eingabe des Startpunktes im Variablenfeld (0 - 8000)

FILENAME ? : Eingabe der Spektrennummer

4.) S W E E P

Eingabe der experimentellen Sweepbreite Δv in Hz

5.) O F F S E T

Falls die Spektrengrundlinie bei zu hohen Werten liegt, muß ein entsprechender Offset durchgeführt werden. Dazu wird der Mittelwert der ersten Datenpunkte mit negativem Vorzeichen eingegeben.

OFFSET ? : z.B. -250

EXPERIMENTAL = 1 SIMULATED = 2 ? : 1 eingeben

OFF-SET (CM) = ? : Eingabe von Bildschirm-Offset

OFF-SET FAKTOR = ? : Eingabe von y-Spreizungsfaktor
für Bildschirm (z.B. 0,1)

6.) N E W

Löschen von Bildschirmgrafik

7.) D R A W - S P

Spektrum auf Bildschirm zeichnen

START / STOP : Anfangs- und Endpunkt des Datenfeldes bzw. Ausschnitt eingeben.

STEP : Datenintervalle eingeben

8.) B A S E L I N E

Grundlinie festlegen und auf Bildschirm zeichnen

BASELINE ? : Zunächst 0 eingeben; falls Grundlinie nicht paßt, 8.) wiederholen und Wert korrigieren

9.) M A X - I N

Experimentelles Maximum für beliebiges Signal festlegen

EXP. MAX.: PEAK VALUE=? : geschätzten y-Wert eingeben

MAX-INDEX=? : geschätzten x-Wert eingeben

Nach drücken von cursor-Taste erscheint ein Fadenkreuz, das durch Betätigung der entsprechenden cursor-Tasten auf das gewünschte Signalmaximum gesetzt werden kann. Durch drücken der space-Taste wird das Maximum gespeichert.

MAX OF CHEMICAL SHIFT NR. ? : Eingabe der Signalnummer.

10.) N E W siehe 6.)11.) P - I N

Eingabe der Simulationsparameter:

Chemische Verschiebung ν
 reziproke Relaxationszeit $1/T_2$
 Molenbruch P
 reziproke Verweildauer $1/\tau$

nach Eingabe des letzten Parameters erscheint die berechnete Austauschmatrix

12.) D R A W - S P siehe 7.)13.) C A L C

Berechnung des Spektrums

START / STOP : Eingabe der Indexgrenzen für die berechneten Daten

14.) D R A W - S P siehe 7.

aber: START / STOP : wie in 13.)

SIMULATED = 2

gleiche OFF-SET -Werte wie für experimentelles
Spektrum

Schritte 10.) bis 14.) wiederholen, bis simuliertes
Spektrum mit experimentellem Spektrum übereinstimmt.

P L O T - S P

Spektrum mit Plotter ausschreiben

D I S K - W R I T E

Spektrum auf Diskette abspeichern

T R A N S F E R

Verschiebung von Datenfeldern

H B

Überlagerung der Hauptbandensignale im simulierten
Spektrum, falls SW 8000 Hz

falls versehentlich das Programm verlassen wird:

entweder CONT oder GOTO 23

V. Zusammenfassung

Mittels NMR-Spektroskopie wurde das Komplexbildungsverhalten von Co(II)/Kronenether-Systemen bezüglich Mobilität und Fluktuationen der Liganden [12]Krone-4, [15]Krone-5 und [18]Krone-6 in inerten Lösungsmitteln untersucht.

Das oktaedrisch koordinierte Co(II)-Ion ist durch den 6-zähligen Liganden [18]Krone-6 im Komplex $[\text{Co}(\text{[18]Krone-6})]^{++}$ vollständig hydrophobiert. Es wurde ein Kronenetheraustauschmechanismus mit schnellem vorgelagertem Assoziationsgleichgewicht gefunden, dessen große Gleichgewichtskonstante K^0 auf beträchtliche hydrophobe Wechselwirkungen im assoziierten Zustand hinweist und bei hohen Ligandenkonzentrationen den Übergang von einem bimolekularen in ein monomolekulares Geschwindigkeitsgesetz bewirkt. Im meridionalen Komplex $[\text{Co}(\text{[18]Krone-6})(\text{CH}_3\text{OH})_3]^{++}$ findet eine intramolekulare Substitution von koordiniertem Methanol durch die freien Zähne des Kronenethers statt. Dieser zeigt eine rotierende Fluktuationsbewegung, die eingefroren werden konnte.

Der trans-Komplex $[\text{Co}(\text{[15]Krone-5})(\text{CH}_3\text{OH})_2]^{++}$ ist aufgrund der günstigen Ringgröße von [15]Krone-5 der stabilste in der untersuchten Reihe. Nach Entzug des koordinierten Methanols entsteht ein $[\text{Co}(\text{[15]Krone-5})(\text{ClO}_4)]^+$ -Komplex.

Der Sandwichkomplex $[\text{Co}(\text{[12]Krone-4})_2]^{++}$ zeigt zwei Ligandenaustauschmechanismen. Neben dem normalen "Zahn für Zahn"-Austausch gewinnt mit zunehmender Temperatur ein "Durchdringungsmechanismus" an Bedeutung, bei dem das Co(II)-Ion durch einen Kronenetherring schlüpft. Dieser Prozeß erfordert wegen des kleinen Ringdurchmessers die höhere Aktivierungsenthalpie, ist aber durch eine stapelförmige "outer-sphere"-Komplexbildung statistisch begünstigt. Wie im Co(II)/[18]Krone-6 System können auch im $[\text{Co}(\text{[12]Krone-4})_2]^{++}$ -Komplex Ligandenfluktuationen eingefroren werden. Der bei oktaedrischen Co(II)-Komplexen üblicherweise vorliegende I_d -Mechanismus geht hier offensichtlich in einen I_a -Mechanismus über.

Literaturverzeichnis

- (1) C.J. Pedersen und H.K. Frensdorff,
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 16 (1972).
- (2) N.S. Poonia, J. Inorg. Nucl. Chem. 37, 1855 (1975).
- (3) D. Landini, F. Montanari,
J.C.S. Chem. Commun. 1974, 879.
- (4) R.C. Helgeson, J.M. Timko, D.J. Cram,
J. Amer. Chem. Soc. 95, 3023 (1973).
- (5) D.J. Cram, J.M. Cram, Science 183, 803 (1974).
- (6) D.C. Cornish, Chimia 29, 398 (1975).
- (7) P.B. Chock, F. Eggers, M. Eigen, R. Winkler,
Biophys. Chem. 6, 239 (1977).
- (8) F. Vögtle, Chimia 33, 239 (1979).
- (9) A.I. Popov, Pure Appl. Chem. 51, 101 (1979).
- (10) J. Dale Lin, A.I. Popov,
J. Am. Chem. Soc. 103, 3773 (1981).
- (11) L.J. Rodriguez, G.W. Liesegang, M.M. Farrow, N. Purdie,
und E.M. Eyring, J. Phys. Chem. 82, 647 (1978).
- (12) J.D. Lamb, R.M. Izatt, C.S. Swain, J.J. Christensen,
J. Am. Chem. Soc. 102, 475 (1980).
- (13) P. Laszlo, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 17, 254 (1978).
- (14) J.R. Vriesenga, Inorg. Chem. 11, 2724 (1972).
- (15) K. Plotkin, J. Copes, J.R. Vriesenga,
Inorg. Chem. 12, 1494 (1973).
- (16) F.L. Dickert, Z. Phys. Chem. Wiesbaden, 106, 155 (1977).
- (17) F.L. Dickert, Z. Phys. Chem. Wiesbaden, 110, 249 (1978).
- (18) J.P. Jesson, NMR of Paramagnetic Molecules (Edited
by G.N. La Mar, W. DeW. Horrocks, Jr. and R.H. Holm),
p. 1. Academic Press, New York 1973.

- (19) J. Burgess, Metal Ions in Solution, S. 349,
Chichester, New York 1978.
- (20) F.L. Dickert und S.W. Hellmann,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 86, 153 (1982).
- (21) G. Binsch, Dynamic Nuclear Magnetic Resonance
Spectroscopy, (Herausgeber: L.M. Jackman, F.A. Cotton),
Academic Press, New York 1975, S. 51 ff.
- (22) H. Strehlow, Magnetische Kernresonanz und chemische
Struktur, Dr. Dietrich Steinkopf Verlag,
Darmstadt 1968.
- (23) H. M. Mc Connel, J. Chem. Phys. 28, 430 (1958).
- (24) R.A. Sack, Mol. Phys. 1, 163 (1958).
- (25) C.S. Johnson jr., Chem. Educ. 50, 477 (1973).
- (26) T.J. Swift, NMR of Paramagnetic Molecules
(G.N. La Mar, W. DeW. Horrocks, Jr. and R.H. Holm),
p. 53. Academic Press, New York 1973.
- (27) Z. Luz und S. Meiboom, J. Chem. Phys. 40, 1058 (1964).
- (28) H.M. Mc Connel, D.B. Chesnut,
J. Chem. Phys. 28, 107 (1958).
- (29) H.J. Keller, NMR-Grundlagen und Fortschritte,
Bd. 2, Springer-Verlag, Berlin 1970.
- (30) A.B.P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy,
(Ed. by M.F. Lappert), pp. 317-333.
Elsevier Publishing Company, New York 1968.
- (31) D. De Vos, J. van Daalen,
J. Inorg. Nucl. Chem. 37, 1319 (1975).
- (32) J.J. Lagowski, persönliche Mitteilung.
- (33) F.L. Dickert, S.W. Hellmann,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 85, 270 (1981).
- (34) H.L. Schläfer, G. Gliemann, Einführung in die
Ligandenfeldtheorie, Akademische Verlagsgesellschaft
Frankfurt/Main 1967.

- (35) H.H. Jaffé, M. Orchin, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, S. 508, J. Wiley a. Sons, Inc., New York London 1964.
- (36) V. Gutmann, H. Schmidt, Monatsh. Chem. 105, 653 (1974).
- (37) P. Debye, Trans. Electrochem. Soc. 82, 265 (1942).
- (38) W. Gumbrecht, Diplomarbeit, Erlangen (1981).
- (39) B. Bosnich, C.K. Poon, M.L. Tobe, Inorg. Chem. 4, 1102 (1965).
- (40) H. Hoffmann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73, 432 (1969).
- (41) N.K. Dalley, Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds, R.M. Izatt, J.J. Christensen, Eds.; Academic Press, New York, 1978, pp. 207-243.
- (42) R.D. Shannon, C.T. Prewitt, Acta Crystallogr. Sect. B, 25, 925 (1969).
- (43) A.J. Smetana, A.I. Popov, J. Sol. Chem. 9, 183 (1980).
- (44) E. Mei, A.I. Popov, J.L. Dye, J. Phys. Chem. 81, 1677 (1977).
- (45) K. Kimura, H. Tamura, T. Tsuchida, T. Shono, Chem. Lett. 1979, 611.
- (46) C.J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc. 89, 7017 (1967).
- (47) G. Wipff, P. Weiner, P. Kollman, J. Am. Chem. Soc. 104, 3249 (1982).
- (48) F.K. Meyer, K.E. Newman, A.E. Merbach, J. Am. Chem. Soc. 101, 5588 (1979).
- (49) H. Hoffmann, Pure Appl. Chem. 41, 327 (1975).

- (50) R.M. Fuoss,
J. Am. Chem. Soc. 80, 5059 (1958).
- (51) F.L. Dickert, S.W. Hellmann,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 87, 513 (1983).
- (52) R.S. Drago, D.W. Meek, M.D. Joesten, L. La Roche,
Inorg. Chem. 2, 124 (1963).
- (53) F.L. Dickert, S.W. Hellmann, C.A. Schiller,
Anal. Chem. 53, 556 (1981).

Lebenslauf

geboren am : 20. April 1952

in : Erlangen

Familienstand : verheiratet, keine Kinder

Konfession : römisch katholisch

1958 - 1964 : Grundschule in Herzogenaurach

1964 - 1973 : Gymnasium in Höchstadt/Aisch

1973 - 1974 : Zivildienst in Erlangen

Oktober 1974 : Beginn des Chemiestudiums an der
Friedrich-Alexander-Universität
in Erlangen

November 1977 : Diplom-Chemiker-Vorprüfung

November 1980 : Diplom-Chemiker-Hauptprüfung

Dezember 1980

bis August 1981 : Diplomarbeit

September 1981

bis Oktober 1983 : Promotion bei Herrn Prof. Dr. F. Dickert
am Institut für Physikalische Chemie I

seit Februar 1982 : Verwalter der Dienstgeschäfte eines
Akademischen Rates auf Zeit

